

# WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

## CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W UTWORACH ORDOWIKU–SYLURU, PERMU–TRIASU

Charakterystykę petrologiczną oraz dojrzałość termiczną materii organicznej rozproszonej w profilu utworów ordowiku–syluru oraz permu (cechsztynu)–triasu dolnego

z otworu wiertniczego Lębork IG 1 przeprowadzono na podstawie analizy 25 próbek z interwału głęb. 672,0–1012,0 m (perm–trias) oraz 1045,8–3291,5 m (ordowik–sylur).

### METODY BADAŃ

Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe wykonane w świetle odbitym białym oraz w świetle ultrafioletowym umożliwiającym identyfikację, nierozróżnialnych często w świetle białym, składników maceralnych grupy liptynitu, a także impregnacji bitumicznych.

Analizy przeprowadzono na mikroskopie polaryzacyjnym Axioskop firmy Zeiss, wyposażonym w przystawkę mikrofotometryczną umożliwiającą pomiar zdolności refleksyjnej materii organicznej.

Pomiary wykonano w imersji, na polerowanych płytach skał osadowych zawierających materiał wityrynitopodobny o cechach optycznych wityrynit (stałe bituminy/bitumin, zooklasty). Składniki te charakteryzują się liniowym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzrostem stopnia dojrzałości (Stach i in., 1982). Wymagana wielkość ziarn  $>5\text{ }\mu\text{m}$  – jest minimalną, niezbędną do uzyskania właściwego wyniku (Jacob, 1972).

W składzie materii mineralnej wydzielono dodatkowo mineralizację siarczkową (piryt) oraz uwzględniono obecność asocjacji organiczno-mineralnej typu bitumicznego (AOM) zbudowanej z drobnych homogenicznych ziaren bituminu przemieszanych z materiałem ilastym.

Badania wykonano przy użyciu: wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności: 0,4958 i 0,9207%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; blendy pomiarowej o wielkości 0,16 mm oraz olejku imersyjnego o  $n_D = 1,515$  w temp. 20–25°C.

Analizę ilościową przeprowadzono metodą planimetryczną powierzchni preparatów, przy skoku mikrośruby równym 0,2 mm.

Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP; International..., 1994). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 11.

### WYNIKI ANALIZY MIKROSKOPOWEJ

#### Ordowik

Utwory węglanowe ordowiku górnego (kat) z głęb. 3279,9 m zawierają bardzo ubogi materiał organiczny stanowiący 0,3% planimetrycznej powierzchni próbki. Reprezentowany jest on przez zooklasty oraz wityrynitopodobne szczątki organiczne, najczęściej nie możliwe do identyfikacji, o wielkości 5–30  $\mu\text{m}$ . Obserwuje się również nieliczne, rozpoznawalne fragmenty graptolitów (fig. 24B).

Próbka utworów ilastych z głęb. 3291,5 m charakteryzuje się bogatą zawartością (1,40%) wityrynitopodobnej materii organicznej, w której skład wchodzi liczne szczątki i do-

brze zachowane fragmenty graptolitów o rozmiarach dochodzących do 100  $\mu\text{m}$  (fig. 24A).

**Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w utworach ordowiku górnego** z głęb. 3279,9–3291,5 m odpowiada fazie „przejrzalej”. Zakres pomierzonych wartości zdolności refleksyjnej składników wityrynitopodobnych zmienia się od 1,33 do  $-2,82\%$   $R_o$  przy wyliczonych średnich wartościach wynoszących 2,1–2,3%  $R_o$  (tab. 11, fig. 25). Wartości te wskazują na bardzo wysokie maksymalne paleotemperatury diagenety osadów ordowiku, przekraczające 200°C (Gaupp, Batten, 1985).

Tabela 11

## Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach ordowiku i syluru z otworu wiertniczego Lębork IG 1

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Ordovician and Silurian deposits from borehole Lębork IG 1

| Głębokość<br>Depth | Stratygrafia<br>Stratigraphy | Zooklasty<br>(graptolity)<br>Zooclasts<br>(graptolites) | SB   | Liptynit<br>Liptinite | MO   | $R_o$ | Zakres<br>pomiarów<br>Measurement<br>range | Liczba<br>pomiarów<br>Number of<br>measure-<br>ment |
|--------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------|------|-----------------------|------|-------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| [m]                |                              | [%]                                                     |      |                       |      |       |                                            |                                                     |
| 1045,8             | sylur, przydol               | 0,20                                                    | –    | –                     | 0,20 | 0,80  | 0,66–1,00                                  | 45                                                  |
| 1092,0             | sylur, ludlow                | 0,20                                                    | –    | 0,10                  | 0,30 | 0,82  | 0,65–1,05                                  | 50                                                  |
| 1386,7             |                              | 0,30                                                    | 0,10 | 0,10                  | 0,50 | 0,82  | 0,65–1,10                                  | 65                                                  |
| 1569,7             |                              | 0,60                                                    | 0,10 | –                     | 0,70 | 0,84  | 0,67–1,13                                  | 70                                                  |
| 1764,8             |                              | 0,60                                                    | 0,10 | 0,10                  | 0,80 | 0,83  | 0,63–1,12                                  | 70                                                  |
| 1975,0             |                              | 0,80                                                    | –    | 0,10                  | 0,90 | 0,88  | 0,70–1,22                                  | 90                                                  |
| 2173,6             |                              | 0,50                                                    | –    | –                     | 0,50 | 1,00  | 0,77–1,33                                  | 65                                                  |
| 2356,0             |                              | 0,60                                                    | –    | 0,10                  | 0,70 | 1,09  | 0,80–1,36                                  | 70                                                  |
| 2572,7             |                              | 0,80                                                    | –    | –                     | 0,80 | 1,13  | 0,84–1,42                                  | 75                                                  |
| 2809,1             |                              | 0,50                                                    | –    | –                     | 0,50 | 1,25  | 0,91–1,52                                  | 70                                                  |
| 3052,5             |                              | 0,60                                                    | –    | –                     | 0,60 | 1,58  | 1,03–1,95                                  | 75                                                  |
| 3062,0             |                              | 0,10                                                    | 0,30 | –                     | 0,40 | 1,75  | 1,14–2,31                                  | 85                                                  |
| 3080,7             | sylur, wenlok                | 0,90                                                    | 0,20 | –                     | 1,10 | 1,85  | 1,22–2,67                                  | 120                                                 |
| 3111,1             |                              | 0,20                                                    | 0,10 | –                     | 0,30 | 1,86  | 1,19–2,37                                  | 65                                                  |
| 3158,7             |                              | 0,20                                                    | 0,10 | –                     | 0,30 | 1,82  | 1,16–2,53                                  | 60                                                  |
| 3171,5             |                              | 0,80                                                    | –    | –                     | 0,80 | 1,89  | 1,22–2,58                                  | 70                                                  |
| 3198,0             |                              | 0,20                                                    | 0,10 | –                     | 0,30 | 1,89  | 1,33–2,42                                  | 60                                                  |
| 3219,5             |                              | 1,00                                                    | –    | –                     | 1,00 | 2,00  | 1,37–2,69                                  | 85                                                  |
| 3244,2             |                              | 0,30                                                    | 0,40 | –                     | 0,70 | 1,86  | 1,25–2,26                                  | 55                                                  |
| 3268,5             | sylur, landower              | 0,70                                                    | –    | –                     | 0,70 | 2,20  | 1,32–2,68                                  | 75                                                  |
| 3279,9             | ordowik, kat                 | 0,40                                                    | –    | –                     | 0,40 | 2,10  | 1,37–2,70                                  | 65                                                  |
| 3291,5             |                              | 1,40                                                    | –    | –                     | 1,40 | 2,30  | 1,33–2,82                                  | 90                                                  |

SB – stałe bituminy; MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetryczną

SB – solid bitumen; MO – organic matter contents determined by a planimetric method

Duża zmienność współczynnika refleksyjności w obrębie poszczególnych próbek jest związana ze zjawiskiem anizotropii witrinitopodobnych szczątków organicznych.

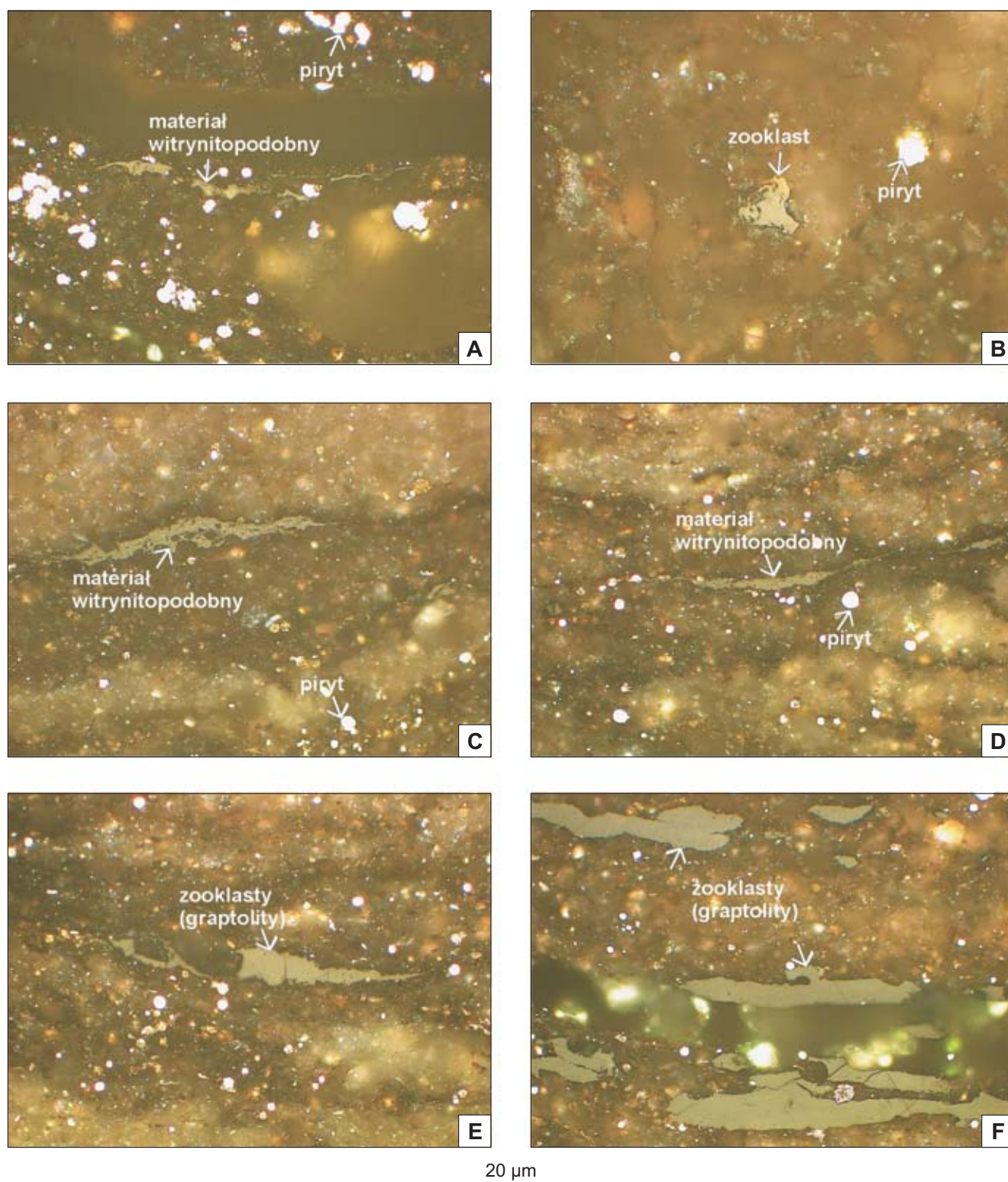
### Sylur

Kompleks utworów sylurskich reprezentowany przez próbki landoweru, wenloku oraz ludlowu zawiera zmienną ilość składników organicznych o wielkości powyżej 5  $\mu\text{m}$ . Ich zawartość waha się od 0,2 do 1,1% planimetrycznej powierzchni próbek. Do najuboższych poziomów (0,2–0,3% materii organicznej) należą utwory węglanowe z przeławieniami ilastymi przydolu i ludlowu (głęb. 1045,8–1092,0 m) oraz wenloku (głęb. 3111,1–3158,7 i 3198,0 m).

Najwyższe koncentracje materiału organicznego (0,9–1,1%) występują w pojedynczych poziomach utworów ilastych ludlowu (głęb. 1975,0 m) oraz wenloku (głęb. 3080,7 i 3219,5 m) (tab. 11).

Skład jakościowy sylurskiej materii organicznej jest słabo zróżnicowany. Podstawowym składnikiem organicznym jest materiał witrinitopodobny, w którym głównie występują szczątki graptolitów (90% ogółu materii organicznej). Charakteryzują się one różnym stopniem zachowania oraz zróżnicowaną wielkością okruchów (od kilku do kilkuset mikrometrów). Z graptolitami współwystępują stałe bituminy, tworzące żyłkowate i soczewkowate formy (fig. 24C–F; 26A).

Lokalnie silnie rozdrobniony materiał organiczny przemieszany z iłem tworzy asocjację organiczno-mineralną.

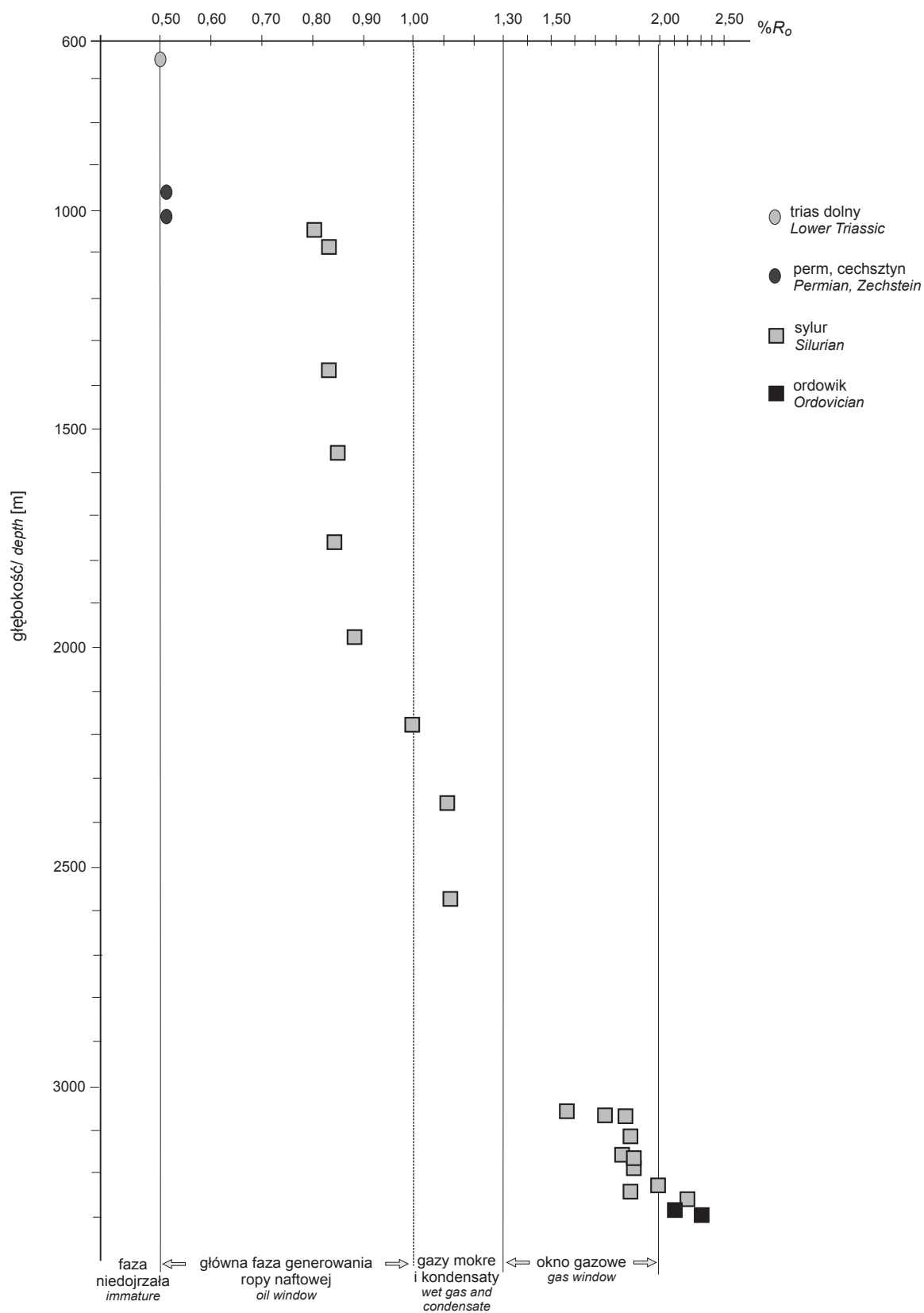


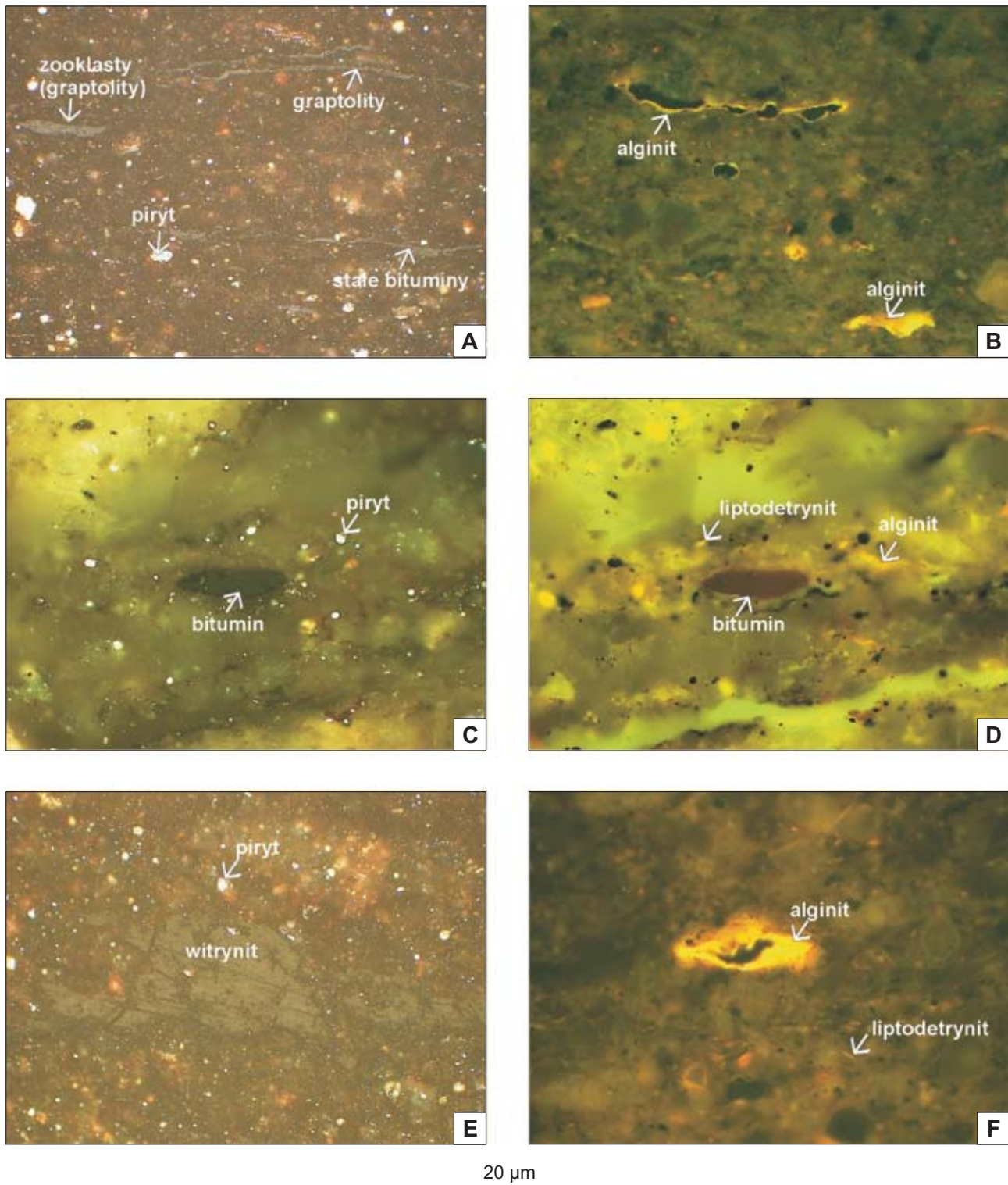
**Fig. 24. Materia organiczna w utworach ordowiku–syluru**

**A** – ordowik (kat), głęb. 3291,5 m, światło białe, imersja. **B** – ordowik (kat), głęb. 3279,9 m, światło białe, imersja. **C** – sylur (landower), głęb. 3268,5 m, światło białe, imersja. **D** – sylur (wenlok), głęb. 3198,0 m, światło białe, imersja. **E** – sylur (wenlok), głęb. 3158,7 m, światło białe, imersja. **F** – sylur (wenlok), głęb. 3080,7 m, światło białe, imersja

#### Organic matter in the Ordovician–Silurian deposits

**A** –Ordovician (Katian), depth 3291.5 m, white light, immersion. **B** – Ordovician (Katian), depth 3279.9 m, white light, immersion. **C** – Silurian (Llandovery), depth 3268.5 m, white light, immersion. **D** – Silurian (Wenlock), depth 3198.0 m, white light, immersion. **E** – Silurian (Wenlock), depth 3158.7 m, white light, immersion. **F** – Silurian (Wenlock), depth 3080.7 m, white light, immersion





**Fig. 26. Materia organiczna w utworach syluru–triasu**

**A** – sylur (ludlow), głęb. 1569,7 m, światło białe, imersja. **B** – sylur (ludlow), głęb. 1092,0 m, światło UV, imersja. **C** – perm (cechsztyn), głęb. 1012,7 m, światło białe, imersja. **D** – perm (cechsztyn), głęb. 1012,7 m, światło UV, imersja. **E** – trias dolny, głęb. 672,0 m, światło białe, imersja. **F** – trias dolny, głęb. 672,0 m, światło UV, imersja

Organic matter in the Silurian–Triassic deposits

**A** – Silurian (Ludlow), depth 1569,7 m, white light, immersion. **B** – Silurian (Ludlow), depth 1092,0 m, UV light, immersion. **C** – Permian (Zechstein), depth 1012,7 m, white light, immersion. **D** – Permian (Zechstein), depth 1012,7 m, UV light, immersion. **E** – Lower Triassic, depth 672,0 m, white light, immersion. **F** – Lower Triassic, depth 672,0 m, UV light, immersion

W świetle UV obserwuje się, w pojedynczych poziomach ludlowu, nieliczne, drobne ciała bitumiczne, fluoryzujące w kolorze brązowym oraz alginity fluoryzujące w kolorze żółtopomarańczowym (fig. 26B). Poniżej głęb. 2356 m nie występuje alginity, a jedynie śladowa ilość drobnych ciał bitumicznych, co jest związane niewątpliwie z wysokim stopniem dojrzałości termicznej badanych utworów.

Analizowane utwory (głównie ilaste) charakteryzują się bogatą zawartością mineralizacji siarczkowej wskazującej lokalnie na silnie redukcyjne warunki sedimentacji. Mineralizacja ta jest reprezentowana przez piryt występujący w postaci framboidalnych skupień oraz masywnych ciał. Średnia jego zawartość wynosi 4–5% planimetrycznej powierzchni próbek.

**Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w utworach syluru** wzrasta wyraźnie wraz z głębokością pograżenia osadów od 0,8%  $R_o$  na głęb. 1042,8 m do 2,2%  $R_o$  w spągu utworów landoweru z głęb. 3268,5 m. Odpowiada to przejściu od głównej fazy generowania ropy naftowej (przydol–ludlow, poziom 1045,8–2173,6 m) przez fazę generowania gazów mokrych i kondensatów (ludlow, poziom 2173,6–2809,1 m), główną fazę generowania gazów (ludlow, wenlok, poziom 3052,5–3244,2 m) po fazę przejrzalą (landower, poziom 3268,5 m) (tab. 11; fig. 25).

Zaznaczyć należy, że zdolność refleksyjna materiału wityrynitopodobnego pomierzona w obrębie analizowanych próbek zmienia się w bardzo szerokich granicach. W skrajnych przypadkach, wysoko refleksyjnego materiału przekracza 1,3%, co jest związane ze zjawiskiem anizotropii.

Uzyskane wartości współczynnika  $R_o$  wskazują na maksymalne paleotemperatury diagenety utworów syluru zmieniające się od 80–100°C w stropie analizowanego kompleksu do ponad 200°C w jego partiach spągowych.

### Perm

Utwory węglanowe i piaszczyste górnego permu (cechsztynu) przeanalizowane w dwóch próbkach z głęb. 979,3 i 1012,7 m zawierają ubogi materiał organiczny (0,2–0,4% planimetrycznej powierzchni próbek) (tab. 12).

Podstawowym składnikiem organicznym jest żżelifikowany materiał wityrynitowy, występujący wyłącznie w for-

mie bezstrukturalnej, oraz zróżnicowanej wielkości (10–30  $\mu\text{m}$ ) ciała bitumiczne, charakteryzujące się słabą fluorescencją w kolorze brązowym. Występują one najczęściej w formie soczewek i lamin. Towarzyszą im macerały inertynytu (fuzynit, rzadziej semifuzynit i inertodetrynit) oraz liptynit reprezentowany głównie przez alginity, liptodetrynit, bituminit. Macerały liptynytu wykazują w świetle UV intensywne barwy fluorescencyjne (żółte, pomarańczowe i brązowe) (fig. 26C, D).

**Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w analizowanych utworach cechsztynu** wykazuje niską refleksyjność (0,44–0,63%  $R_o$ ) przy średniej 0,51%  $R_o$ , co świadczy o niskich, maksymalnych paleotemperaturach diagenety rzędu 50–60°C i odpowiada wczesnej fazie generowania ropy naftowej (fig. 25).

### Trias

Utwory triasu dolnego przebadane w próbce mułowca z głęb. 672,0 m zawierają niezbyt liczny (0,4% planimetrycznej powierzchni próbki) materiał organiczny typu humusowego zarówno *in situ*, jak i redeponowany. Głównym jego składnikiem jest wityrynit typu telokolinitu występujący w formie soczewek i laminek, wityrynit oraz macerały inertynytu reprezentowane przez semifuzynit, fuzynit i inertodetrynit.

We fluorescencji obserwuje się dość liczną grupę macerałów liptynytu fluoryzującą w kolorze żółtym i pomarańczowym (głównie sprytnit i kutynit) oraz asocjację organiczno-mineralną typu bitumicznego zbudowaną z minerałów ilastych przemieszanych z nieidentyfikowalnymi, silnie zdyspergowanymi ziarnami organicznymi (fig. 26E, F).

**Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w utworach triasu dolnego** jest niska (tab. 12). Pomierzone na wityrynicie *in situ* wartości refleksyjności zmieniają się w granicach 0,40–0,58%  $R_o$  (średnia 0,50%) co odpowiada wczesnej fazie generowania ciekłych węglowodorów i maksymalnym paleotemperaturom diagenety rzędu 50–60°C (fig. 25). Refleksyjność okruchów redeponowanych wynosi 0,75–0,98%  $R_o$ .

Tabela 12

#### Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach permu (cechsztynu) i triasu dolnego

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Permian (Zechstein) and Lower Triassic deposits

| Głębokość<br>Depth | Stratygrafia<br>Stratigraphy | Wityrynit<br>Vitrinite | Inertynit<br>Inertinite | Liptynit<br>Liptinite | MO   | $R_o$ | Zakres pomiarów<br>Measurement range | Liczba pomiarów<br>Number of measurement |
|--------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|------|-------|--------------------------------------|------------------------------------------|
| [m]                |                              | [%]                    |                         |                       |      |       |                                      |                                          |
| 672,0              | trias dolny                  | 0,20                   | 0,10                    | 0,10                  | 0,40 | 0,50  | 0,40–0,58                            | 70                                       |
| 979,3              | perm, cechsztyń              | 0,20                   | –                       | 0,10                  | 0,30 | 0,51  | 0,44–0,62                            | 60                                       |
| 1012,7             |                              | 0,20                   | 0,10                    | 0,10                  | 0,40 | 0,51  | 0,44–0,63                            | 75                                       |

MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetryczną/ organic matter contents determined by a planimetric method

## PODSUMOWANIE

W badanym kompleksie utworów dolnego paleozoiku występują warstwy wzbogacone w materię organiczną. Najwyższe jej koncentracje (0,9–1,4% planimetrowanej powierzchni) zawierają pojedyncze poziomy utworów ilastych ordowiku (kat) i syluru (wenlok, ludlow).

Głównym komponentem organicznym badanego profilu są szczątki graptolitów oraz mniej liczne stałe bituminy.

Pierwotne składniki lipidowe występują jedynie (niezbyt licznie) w stropowych, słabiej przeobrażonych partiach ludlowu. Poniżej obserwuje się jedynie niezbyt liczne drobne ciała bitumiczne.

Dojrzałość termiczna kompleksu dolnego paleozoiku wzrasta wyraźnie wraz z pograżeniem osadu, od głównej

fazy generowania ropy naftowej w przydołu i stropowych partiach ludlowu po fazę przejrzalą w utworach landoweru i ordowiku przy współczynniku refleksyjności zmieniającym się od 0,8 do 2,3%, w interwale głęb. 1045,8–3291,5 m.

Powyższe dane wskazują na maksymalne paleotemperatury diagenetyzacji badanych utworów zmieniające się od 80 (strop) do ponad 200°C (spąg).

Pojedyncze próbki reprezentujące utwory górnego permu (cechsztyn) i triasu dolnego wskazują na niską (0,3–0,4%) zawartość materii organicznej (głównie humusowej) we wczesnej fazie generowania ropy naftowej (0,5%  $R_o$ ) i maksymalne paleotemperatury diagenetyzacji rzędu 50–60°C.

Ewa KLIMUSZKO

## CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

W otworze Lębork IG 1 badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzono dla utworów ordowiku (darriwil, sandb, kat), syluru (landower, wenlok i ludlow), permu (czerwony spągowiec i cechsztyn), a także utworów mezozoiku – triasu dolnego i kredy górnej oraz dla pojedynczej próbki z oligocenu.

Wykonano oznaczenia zawartości węgla organicznego, ilościowe oznaczenie bituminów, a także oznaczenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego skały (Eh).

Szczegółowe badania materiału skalnego z otworu Lębork IG 1 przeprowadzono fragmentarycznie. Analizy geochemiczne do tego opracowania były wykonywane w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG.

## ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

W wapieniu z ordowiku środkowego – darriwilu, występuje nieduża ilość węgla organicznego 0,41% i bardzo mała ilość bituminów (0,002%). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (622 mV) wskazuje, że utwory węglanowe osadzały się w środowisku redukcyjnym (tab. 13).

W wyżej położonych utworach ordowiku (sandb) zawartość węgla organicznego jest znaczna – 0,95% (fig. 27), natomiast bardzo mała jest zawartość bituminów – 0,002%. Utwory te, podobnie jak utwory niżej leżące, osadzały się w środowisku redukcyjnym (tab. 13).

Mułowcowo-ilaste utwory ordowiku górnego (kat) zawierają zróżnicowaną ilość węgla – 1,90% i 0,74% (fig. 27). Zróżnicowana jest także zawartość bituminów, wynosi 0,014% lub 0,002%. Utwory osadzały się w środowisku redukcyjnym (608 mV) (tab. 13).

W utworach dolnego syluru średnia zawartość węgla organicznego wynosi 0,54% (min. 0,51%, maks. 0,60%) (fig. 27). Niska jest zawartość składników labilnych – 0,002–0,011%. Badania bituminów występujących w podwyższonej nieznacznie zawartości wykazały, że składają się one z małej ilości węglowodorów, a duży jest w nich udział frakcji żywicy i asfaltenów. W składzie węglowodorów przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi (tab. 13). Wartość współczynnika migracji określa te bituminy jako syngenetyczne z osadem (współczynnik

migracji jest to stosunek węglowodorów obecnych w skale do ilości węgla organicznego w tej skale) (Gondek, 1980).

Większa ilość węgla organicznego – średnio 0,96% (min. 0,62, maks. 1,15%), występuje w utworach wenloku (tab. 13, fig. 27). Utwory wenloku ogólnie wykazują cechy „dobrych” skał macierzystych do generowania węglowodorów. Ilość bituminów wydzielonych z tych skał jest bardzo mała (tab. 13).

Ilasty kompleks o dużej miąższości syluru (ludlow) zawiera zróżnicowaną ilość węgla organicznego średnio 0,57% (min. 0,15%, maks. 1,27%) (fig. 27). Podwyższona zawartość węgla organicznego występuje punktowo. Zróżnicowana jest także zawartość bituminów, waha się od 0,04% do ilości śladowych, które występują głównie w górnych partiach tych utworów. Podwyższona zawartość składników labilnych jest zróżnicowana pod względem udziału w nich węglowodorów, wynosi 28–74,1%. Różna jest zawartość żywicy i asfaltenów (tab. 13). W składzie węglowodorów przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi.

Wartość współczynnika migracji pozwala stwierdzić, że w kompleksie ludlowu występują bituminy zarówno syngenetyczne z osadem, jak i epigenetyczne (współczynnik migracji 0,046–0,074) (tab. 13) (Gondek, 1980).



Tabela 13 cd.

| 1      | 2                              | 3          | 4      | 5    | 6   | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------|--------------------------------|------------|--------|------|-----|---|---|---|----|----|----|
| 627,8  | trias,<br>dolny                | iłowiec    | 0,002  | 0,31 | 695 |   |   |   |    |    |    |
| 639,0  |                                | mułowiec   | 0,0001 | 0,89 | 659 |   |   |   |    |    |    |
| 655,3  |                                | wapień     | 0,003  | 0,40 | 655 |   |   |   |    |    |    |
| 672,2  |                                | mułowiec   | 0,004  | 0,50 | 696 |   |   |   |    |    |    |
| 684,2  |                                | mułowiec   | 0,003  | 0,61 | 695 |   |   |   |    |    |    |
| 698,5  |                                | mułowiec   | 0,0001 | 0,58 | 697 |   |   |   |    |    |    |
| 714,4  |                                | mułowiec   | 0,002  | 0,20 | 683 |   |   |   |    |    |    |
| 724,5  |                                | mułowiec   | 0,001  | 0,21 | 689 |   |   |   |    |    |    |
| 737,3  |                                | iłowiec    | 0,0001 | 0,50 | 680 |   |   |   |    |    |    |
| 756,4  |                                | iłowiec    | 0,0001 | 0,20 | 672 |   |   |   |    |    |    |
| 762,2  | perm,<br>cechsztyń             | iłowiec    | 0,0001 | 0,21 | 675 |   |   |   |    |    |    |
| 779,9  |                                | iłowiec    | 0,0001 | 0,21 | 675 |   |   |   |    |    |    |
| 789,4  |                                | anhydryt   | 0,0001 | 0,26 | 680 |   |   |   |    |    |    |
| 801,9  |                                | iłowiec    | 0,0001 | 0,40 | 686 |   |   |   |    |    |    |
| 813,3  |                                | sól        | 0,0001 |      | 670 |   |   |   |    |    |    |
| 832,8  |                                | sól        | 0,0001 |      | 676 |   |   |   |    |    |    |
| 852,0  |                                | sól        | 0,002  |      | 663 |   |   |   |    |    |    |
| 871,4  |                                | sól        | 0,012  |      | 670 |   |   |   |    |    |    |
| 894,6  |                                | sól        | 0,003  |      | 663 |   |   |   |    |    |    |
| 916,5  |                                | sól        | 0,0001 |      | 667 |   |   |   |    |    |    |
| 928,8  |                                | sól        | 0,003  |      | 667 |   |   |   |    |    |    |
| 935,2  |                                | sól        | 0,005  |      | 648 |   |   |   |    |    |    |
| 960,2  |                                | anhydryt   | 0,001  | 0,21 | 673 |   |   |   |    |    |    |
| 963,3  |                                | anhydryt   | 0,005  | 0,21 | 666 |   |   |   |    |    |    |
| 966,3  |                                | anhydryt   | 0,0001 | 0,21 | 660 |   |   |   |    |    |    |
| 977,2  |                                | anhydryt   | 0,003  | 0,21 | 667 |   |   |   |    |    |    |
| 979,3  | perm,<br>czerwony<br>spagowiec | dolomit    | 0,006  | 0,21 | 617 |   |   |   |    |    |    |
| 984,1  |                                | margiel    | 0,002  | 0,21 | 635 |   |   |   |    |    |    |
| 985,5  |                                | margiel    | 0,004  | 0,30 | 631 |   |   |   |    |    |    |
| 991,7  |                                | piaskowiec | 0,003  | 0,21 | 656 |   |   |   |    |    |    |
| 1000,1 |                                | piaskowiec | 0,007  | 0,21 | 666 |   |   |   |    |    |    |
| 1012,7 |                                | piaskowiec | 0,002  | 0,39 | 660 |   |   |   |    |    |    |
| 1020,2 |                                | piaskowiec | 0,002  | 0,10 | 653 |   |   |   |    |    |    |
| 1027,2 |                                | piaskowiec | 0,003  | 0,61 | 636 |   |   |   |    |    |    |
| 1030,6 |                                | iłowiec    | 0,005  | 0,61 | 642 |   |   |   |    |    |    |
| 1045,8 | sylur,<br>przydół              | iłowiec    | 0,007  | 0,21 | 645 |   |   |   |    |    |    |
| 1059,5 |                                | iłowiec    | 0,002  | 0,40 | 640 |   |   |   |    |    |    |
| 1072,6 |                                | iłowiec    | 0,001  | 0,31 | 638 |   |   |   |    |    |    |
| 1086,9 | sylur,<br>ludlow               | iłowiec    | 0,006  | 0,31 | 637 |   |   |   |    |    |    |
| 1097,3 |                                | iłowiec    | 0,004  | 0,25 | 640 |   |   |   |    |    |    |

Tabela 13 cd.

| 1      | 2                | 3       | 4      | 5    | 6   | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------|------------------|---------|--------|------|-----|---|---|---|----|----|----|
| 1108,8 | sylur,<br>ludlow | iłowiec | 0,004  | 0,31 | 637 |   |   |   |    |    |    |
| 1117,8 |                  | iłowiec | 0,003  | 0,40 | 640 |   |   |   |    |    |    |
| 1132,5 |                  | iłowiec | 0,004  | 0,21 | 630 |   |   |   |    |    |    |
| 1145,3 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,40 | 641 |   |   |   |    |    |    |
| 1153,8 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,50 | 638 |   |   |   |    |    |    |
| 1166,3 |                  | iłowiec | 0,004  | 0,50 | 639 |   |   |   |    |    |    |
| 1176,0 |                  | iłowiec | 0,008  | 0,31 | 638 |   |   |   |    |    |    |
| 1185,7 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,31 | 640 |   |   |   |    |    |    |
| 1195,0 |                  | iłowiec | 0,003  | 0,21 | 639 |   |   |   |    |    |    |
| 1206,2 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,31 | 640 |   |   |   |    |    |    |
| 1217,4 |                  | iłowiec | 0,003  | 0,40 | 637 |   |   |   |    |    |    |
| 1226,5 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,21 | 643 |   |   |   |    |    |    |
| 1237,1 |                  | iłowiec | 0,002  | 0,31 | 637 |   |   |   |    |    |    |
| 1246,8 |                  | iłowiec | 0,002  | 0,31 | 645 |   |   |   |    |    |    |
| 1257,6 |                  | iłowiec | 0,003  |      |     |   |   |   |    |    |    |
| 1268,7 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,31 | 634 |   |   |   |    |    |    |
| 1278,5 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,20 | 636 |   |   |   |    |    |    |
| 1287,4 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,37 | 635 |   |   |   |    |    |    |
| 1297,4 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,40 | 635 |   |   |   |    |    |    |
| 1308,6 |                  | iłowiec | 0,002  | 0,50 | 633 |   |   |   |    |    |    |
| 1317,2 |                  | iłowiec | 0,001  | 0,31 | 633 |   |   |   |    |    |    |
| 1327,0 |                  | iłowiec | 0,003  | 0,42 | 636 |   |   |   |    |    |    |
| 1337,8 |                  | iłowiec | 0,002  | 0,31 | 635 |   |   |   |    |    |    |
| 1347,6 |                  | iłowiec | 0,002  | 0,42 | 635 |   |   |   |    |    |    |
| 1357,0 |                  | iłowiec | 0,015  | 0,31 | 648 |   |   |   |    |    |    |
| 1364,8 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,31 | 645 |   |   |   |    |    |    |
| 1376,4 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,42 | 635 |   |   |   |    |    |    |
| 1386,7 |                  | iłowiec | 0,005  | 0,47 | 646 |   |   |   |    |    |    |
| 1396,6 |                  | iłowiec | 0,005  | 0,42 | 639 |   |   |   |    |    |    |
| 1408,1 |                  | iłowiec | 0,001  | 0,42 | 641 |   |   |   |    |    |    |
| 1419,5 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,42 | 641 |   |   |   |    |    |    |
| 1440,3 |                  | iłowiec | 0,0001 | 1,06 | 635 |   |   |   |    |    |    |
| 1450,2 |                  | iłowiec | 0,0001 | 1,06 | 635 |   |   |   |    |    |    |
| 1459,9 |                  | iłowiec | 0,003  | 0,74 | 638 |   |   |   |    |    |    |
| 1470,2 |                  | iłowiec | 0,002  | 0,36 | 635 |   |   |   |    |    |    |
| 1482,9 |                  | iłowiec | 0,002  | 0,42 | 634 |   |   |   |    |    |    |
| 1493,7 |                  | iłowiec | 0,005  | 0,63 | 633 |   |   |   |    |    |    |
| 1502,3 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,37 | 629 |   |   |   |    |    |    |
| 1527,2 |                  | iłowiec | 0,001  | 0,42 | 639 |   |   |   |    |    |    |
| 1537,6 |                  | iłowiec | 0,0001 | 0,53 | 637 |   |   |   |    |    |    |
| 1548,4 |                  | iłowiec | 0,001  | 0,53 | 633 |   |   |   |    |    |    |

Tabela 13 cd.

| 1      | 2               | 3        | 4     | 5    | 6   | 7    | 8     | 9    | 10  | 11   | 12    |
|--------|-----------------|----------|-------|------|-----|------|-------|------|-----|------|-------|
| 1569,7 | sylur,<br>hulow | ilowiec  | 0,013 | 0,63 | 636 |      |       |      |     |      |       |
| 1571,5 |                 | ilowiec  | 0,007 | 0,16 |     |      |       |      |     |      |       |
| 1579,7 |                 | ilowiec  | 0,012 | 0,63 | 629 |      |       |      |     |      |       |
| 1591,0 |                 | ilowiec  | 0,004 | 0,63 | 630 |      |       |      |     |      |       |
| 1601,2 |                 | ilowiec  | 0,004 | 0,24 | 663 |      |       |      |     |      |       |
| 1611,8 |                 | ilowiec  | 0,006 | 0,53 | 627 |      |       |      |     |      |       |
| 1622,0 |                 | ilowiec  | 0,015 | 1,06 | 629 |      |       |      |     |      |       |
| 1624,0 |                 | ilowiec  | 0,008 | 0,15 |     |      |       |      |     |      |       |
| 1632,6 |                 | ilowiec  | 0,008 | 0,95 | 637 |      |       |      |     |      |       |
| 1645,8 |                 | ilowiec  | 0,003 | 0,84 | 631 |      |       |      |     |      |       |
| 1665,5 |                 | ilowiec  | 0,004 | 0,84 | 638 |      |       |      |     |      |       |
| 1676,0 |                 | mulowiec | 0,004 | 1,06 | 625 |      |       |      |     |      |       |
| 1685,3 |                 | mulowiec | 0,007 | 0,84 | 626 |      |       |      |     |      |       |
| 1695,8 |                 | mulowiec | 0,007 | 1,17 | 628 |      |       |      |     |      |       |
| 1712,8 |                 | mulowiec | 0,013 | 1,17 | 628 |      |       |      |     |      |       |
| 1724,5 |                 | mulowiec | 0,005 | 0,74 | 628 |      |       |      |     |      |       |
| 1735,0 |                 | mulowiec | 0,007 | 0,74 | 627 |      |       |      |     |      |       |
| 1744,6 |                 | mulowiec | 0,007 | 0,96 | 627 |      |       |      |     |      |       |
| 1754,8 |                 | mulowiec | 0,014 | 0,84 | 629 |      |       |      |     |      |       |
| 1757,0 |                 | mulowiec | 0,024 | 0,30 |     |      |       |      |     |      |       |
| 1764,8 |                 | mulowiec | 0,002 | 0,74 | 670 |      |       |      |     |      |       |
| 1775,3 |                 | mulowiec | 0,010 | 0,74 | 624 |      |       |      |     |      |       |
| 1786,8 |                 | mulowiec | 0,020 | 0,74 | 625 |      |       |      |     |      |       |
| 1797,9 |                 | mulowiec | 0,003 | 1,04 | 626 |      |       |      |     |      |       |
| 1809,6 |                 | mulowiec | 0,010 | 0,84 | 632 |      |       |      |     |      |       |
| 1812,1 |                 | mulowiec | 0,015 | 0,84 | 626 |      |       |      |     |      |       |
| 1829,1 |                 | mulowiec | 0,027 | 0,74 | 637 |      |       |      |     |      |       |
| 1832,6 |                 | mulowiec | 0,032 | 0,34 |     |      |       |      |     |      |       |
| 1841,5 |                 | mulowiec | 0,020 | 0,74 | 629 |      |       |      |     |      |       |
| 1854,8 |                 | mulowiec | 0,022 | 0,74 | 623 |      |       |      |     |      |       |
| 1865,3 |                 | ilowiec  | 0,007 | 0,84 | 623 |      |       |      |     |      |       |
| 1874,6 |                 | mulowiec | 0,029 | 0,84 | 624 |      |       |      |     |      |       |
| 1885,7 |                 | mulowiec | 0,018 | 0,62 | 633 |      |       |      |     |      |       |
| 1894,0 |                 | mulowiec | 0,026 | 1,03 | 629 |      |       |      |     |      |       |
| 1911,1 |                 | mulowiec | 0,042 | 0,84 | 634 |      |       |      |     |      |       |
| 1921,8 |                 | mulowiec | 0,019 | 0,74 | 624 |      |       |      |     |      |       |
| 1932,7 |                 | mulowiec | 0,030 | 0,84 | 631 |      |       |      |     |      |       |
| 1942,0 |                 | mulowiec | 0,013 | 0,84 | 625 |      |       |      |     |      |       |
| 1956,6 |                 | mulowiec | 0,045 | 0,74 | 625 |      |       |      |     |      |       |
| 1960,1 |                 | mulowiec | 0,040 | 0,34 |     | 62,9 | 0,025 | 53,1 | 9,8 | 37,1 | 0,074 |
| 1967,0 |                 | mulowiec | 0,035 | 0,74 | 619 |      |       |      |     |      |       |

Tabela 13 cd.

| 1      | 2                | 3                     | 4      | 5    | 6   | 7    | 8     | 9    | 10   | 11   | 12    |
|--------|------------------|-----------------------|--------|------|-----|------|-------|------|------|------|-------|
| 1976,0 | sylur,<br>ludlow | mulowiec              | 0,024  | 0,79 | 628 |      |       |      |      |      |       |
| 1988,0 |                  | mulowiec              | 0,006  | 0,63 | 652 |      |       |      |      |      |       |
| 1998,6 |                  | mulowiec              | 0,030  | 0,63 | 642 |      |       |      |      |      |       |
| 2008,7 |                  | mulowiec              | 0,026  | 0,74 | 641 |      |       |      |      |      |       |
| 2019,0 |                  | mulowiec              | 0,027  | 0,63 | 635 |      |       |      |      |      |       |
| 2030,8 |                  | iłowiec               | 0,023  | 0,63 | 644 |      |       |      |      |      |       |
| 2041,2 |                  | iłowiec               | 0,041  | 0,63 | 653 |      |       |      |      |      |       |
| 2052,6 |                  | iłowiec               | 0,010  | 0,52 | 623 |      |       |      |      |      |       |
| 2063,6 |                  | iłowiec               | 0,038  | 0,52 | 638 |      |       |      |      |      |       |
| 2070,2 |                  | iłowiec               | 0,017  | 0,74 | 634 |      |       |      |      |      |       |
| 2084,5 |                  | iłowiec               | 0,017  | 0,52 | 632 |      |       |      |      |      |       |
| 2096,0 |                  | iłowiec               | 0,018  | 0,52 | 632 |      |       |      |      |      |       |
| 2108,6 |                  | mulowiec              | 0,065  | 0,83 | 659 |      |       |      |      |      |       |
| 2118,8 |                  | iłowiec               | 0,017  | 0,83 | 625 |      |       |      |      |      |       |
| 2129,4 |                  | iłowiec               | 0,081  | 0,73 | 648 |      |       |      |      |      |       |
| 2149,2 |                  | mulowiec              | 0,346  | 0,53 | 648 |      |       |      |      |      |       |
| 2160,9 |                  | mulowiec              | 0,009  | 0,47 | 635 |      |       |      |      |      |       |
| 2173,6 |                  | iłowiec               | 0,016  | 0,42 | 643 |      |       |      |      |      |       |
| 2183,6 |                  | iłowiec               | 0,012  |      | 636 |      |       |      |      |      |       |
| 2193,4 |                  | iłowiec               | 0,002  | 0,42 | 638 |      |       |      |      |      |       |
| 2204,5 |                  | mulowiec +<br>iłowiec | 0,036  | 0,63 | 639 |      |       |      |      |      |       |
| 2212,9 |                  | iłowiec               | 0,026  | 0,74 |     | 74,1 |       |      |      |      |       |
| 2214,0 |                  | iłowiec               | 0,055  | 0,54 |     |      | 0,040 | 60,8 | 13,3 | 25,9 | 0,074 |
| 2222,0 |                  | mulowiec              | 0,007  | 0,42 | 617 |      |       |      |      |      |       |
| 2228,4 |                  | mulowiec              | 0,007  | 0,48 | 632 |      |       |      |      |      |       |
| 2239,7 |                  | iłowiec               | 0,026  | 1,27 | 643 | 49,0 | 0,011 |      |      | 51,0 | 0,009 |
| 2246,1 |                  | iłowiec               | 0,022  | 0,94 | 632 |      |       |      |      |      |       |
| 2255,4 |                  | mulowiec              | 0,009  | 0,94 | 631 |      |       |      |      |      |       |
| 2264,9 |                  | mulowiec              | 0,035  | 0,89 |     |      |       |      |      |      |       |
| 2276,6 |                  | mulowiec              | 0,028  | 0,63 | 634 |      |       |      |      |      |       |
| 2290,1 |                  | mulowiec +<br>iłowiec | 0,028  | 0,94 | 646 |      |       |      |      |      |       |
| 2303,2 |                  | iłowiec               | 0,036  | 0,63 |     | 38,0 | 0,014 |      |      | 62,0 | 0,022 |
| 2314,8 |                  | iłowiec               | 0,011  | 0,63 | 635 |      |       |      |      |      |       |
| 2327,4 |                  | mulowiec              | 0,014  | 0,75 | 635 |      |       |      |      |      |       |
| 2356,0 |                  | iłowiec               | 0,006  | 0,68 | 627 |      |       |      |      |      |       |
| 2361,4 |                  | iłowiec               | 0,009  | 0,63 | 656 |      |       |      |      |      |       |
| 2372,9 |                  | iłowiec               | 0,0001 | 0,52 | 623 |      |       |      |      |      |       |
| 2383,2 |                  | iłowiec               | 0,005  | 0,62 | 623 |      |       |      |      |      |       |
| 2396,9 |                  | iłowiec               | 0,018  | 0,57 | 625 |      |       |      |      |      |       |
| 2405,4 |                  | iłowiec               | 0,008  | 0,73 | 634 |      |       |      |      |      |       |

Tabela 13 cd.

| 1      | 2                | 3        | 4      | 5    | 6   | 7    | 8     | 9    | 10  | 11   | 12    |
|--------|------------------|----------|--------|------|-----|------|-------|------|-----|------|-------|
| 2424,2 | sylur,<br>ludlow | iłowiec  | 0,001  | 0,52 | 631 |      |       |      |     |      |       |
| 2435,1 |                  | iłowiec  | 0,001  | 0,57 | 628 |      |       |      |     |      |       |
| 2446,9 |                  | mulowiec | 0,002  | 0,42 | 630 |      |       |      |     |      |       |
| 2455,6 |                  | iłowiec  | 0,003  | 0,42 | 637 |      |       |      |     |      |       |
| 2466,5 |                  | iłowiec  | 0,003  | 0,52 | 640 |      |       |      |     |      |       |
| 2479,0 |                  | iłowiec  | 0,001  | 0,52 | 639 |      |       |      |     |      |       |
| 2491,8 |                  | mulowiec | 0,003  | 0,52 | 642 |      |       |      |     |      |       |
| 2513,1 |                  | iłowiec  | 0,001  | 0,52 | 634 |      |       |      |     |      |       |
| 2528,0 |                  | mulowiec | 0,002  | 0,51 | 635 |      |       |      |     |      |       |
| 2539,6 |                  | iłowiec  | 0,001  | 0,42 | 621 |      |       |      |     |      |       |
| 2553,2 |                  | iłowiec  | 0,005  | 0,62 | 628 |      |       |      |     |      |       |
| 2562,9 |                  | mulowiec | 0,001  | 0,73 | 631 |      |       |      |     |      |       |
| 2572,7 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,74 | 631 |      |       |      |     |      |       |
| 2583,1 |                  | iłowiec  | 0,004  | 0,62 | 625 |      |       |      |     |      |       |
| 2595,0 |                  | iłowiec  | 0,008  | 0,57 | 630 |      |       |      |     |      |       |
| 2604,2 |                  | iłowiec  | 0,003  | 0,74 | 610 |      |       |      |     |      |       |
| 2615,8 |                  | iłowiec  | 0,004  | 0,63 | 633 |      |       |      |     |      |       |
| 2627,0 |                  | iłowiec  | 0,086  | 0,52 |     | 28,0 | 0,024 |      |     | 72,0 | 0,046 |
| 2628,9 |                  | iłowiec  | 0,009  | 0,28 |     | 33,3 | 0,002 | 24,1 | 9,2 | 66,7 | 0,007 |
| 2639,5 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,52 | 625 |      |       |      |     |      |       |
| 2654,4 |                  | iłowiec  | 0,004  | 0,51 | 626 |      |       |      |     |      |       |
| 2664,8 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,52 | 653 |      |       |      |     |      |       |
| 2679,5 |                  | iłowiec  | 0,011  | 0,42 | 631 |      |       |      |     |      |       |
| 2690,8 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,63 | 649 |      |       |      |     |      |       |
| 2700,0 |                  | iłowiec  | 0,020  | 0,63 |     |      |       |      |     |      |       |
| 2700,6 |                  | iłowiec  | 0,020  | 0,63 | 647 |      |       |      |     |      |       |
| 2716,8 |                  | iłowiec  | 0,001  | 0,73 | 655 |      |       |      |     |      |       |
| 2728,4 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,51 | 641 |      |       |      |     |      |       |
| 2739,5 |                  | iłowiec  | 0,0001 | 0,62 | 629 |      |       |      |     |      |       |
| 2750,7 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,67 | 664 |      |       |      |     |      |       |
| 2762,6 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,73 | 629 |      |       |      |     |      |       |
| 2774,4 |                  | iłowiec  | 0,003  | 0,74 | 632 |      |       |      |     |      |       |
| 2786,0 |                  | iłowiec  | 0,001  | 0,73 | 622 |      |       |      |     |      |       |
| 2797,1 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,62 | 628 |      |       |      |     |      |       |
| 2809,1 |                  | iłowiec  | 0,0001 | 0,42 | 616 |      |       |      |     |      |       |
| 2831,5 |                  | iłowiec  | 0,0001 | 0,52 | 626 |      |       |      |     |      |       |
| 2842,6 |                  | iłowiec  | 0,001  | 0,52 | 619 |      |       |      |     |      |       |
| 2854,3 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,42 | 632 |      |       |      |     |      |       |
| 2865,5 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,42 | 620 |      |       |      |     |      |       |
| 2878,5 |                  | iłowiec  | 0,002  | 0,42 | 625 |      |       |      |     |      |       |

Tabela 13 cd.

| 1      | 2                    | 3        | 4      | 5    | 6   | 7  | 8     | 9  | 10 | 11 | 12    |
|--------|----------------------|----------|--------|------|-----|----|-------|----|----|----|-------|
| 2892,2 | sylur,<br>ludlow     | iłowiec  | 0,002  | 0,42 | 620 |    |       |    |    |    |       |
| 2906,3 |                      | iłowiec  | 0,004  | 0,31 | 626 |    |       |    |    |    |       |
| 2918,6 |                      | iłowiec  | 0,003  | 0,52 |     |    |       |    |    |    |       |
| 2918,8 |                      | iłowiec  | 0,004  | 0,42 | 621 |    |       |    |    |    |       |
| 2928,5 |                      | iłowiec  | 0,004  | 0,42 | 627 |    |       |    |    |    |       |
| 2942,2 |                      | iłowiec  | 0,003  | 0,42 | 627 |    |       |    |    |    |       |
| 2955,1 |                      | iłowiec  | 0,002  | 0,31 | 625 |    |       |    |    |    |       |
| 2967,4 |                      | iłowiec  | 0,001  | 0,42 | 628 |    |       |    |    |    |       |
| 2987,5 |                      | iłowiec  | 0,002  | 0,62 | 627 |    |       |    |    |    |       |
| 2992,2 |                      | iłowiec  | 0,001  | 0,42 | 625 |    |       |    |    |    |       |
| 3011,6 |                      | iłowiec  | 0,0001 | 0,31 | 625 |    |       |    |    |    |       |
| 3026,5 |                      | iłowiec  | 0,002  | 0,31 | 618 |    |       |    |    |    |       |
| 3032,3 |                      | iłowiec  | 0,006  | 0,62 | 625 |    |       |    |    |    |       |
| 3052,5 |                      | iłowiec  | 0,086  | 0,52 |     | 36 | 0,030 |    |    | 64 | 0,048 |
| 3054,0 |                      | iłowiec  | 0,008  | 0,52 |     |    |       |    |    |    |       |
| 3060,0 |                      | iłowiec  | 0,002  | 0,79 | 637 |    |       |    |    |    |       |
| 3080,7 | sylur,<br>wenlok     | iłowiec  | 0,002  | 0,62 | 622 |    |       |    |    |    |       |
| 3108,7 |                      | iłowiec  | 0,002  | 0,62 | 607 |    |       |    |    |    |       |
| 3138,2 |                      | iłowiec  | 0,001  | 1,04 | 631 |    |       |    |    |    |       |
| 3150,4 |                      | iłowiec  | 0,001  | 0,84 | 630 |    |       |    |    |    |       |
| 3163,5 |                      | iłowiec  | 0,001  | 0,73 | 628 |    |       |    |    |    |       |
| 3177,5 |                      | iłowiec  | 0,002  | 1,03 | 634 |    |       |    |    |    |       |
| 3188,6 |                      | iłowiec  | 0,003  | 1,04 |     |    |       |    |    |    |       |
| 3201,3 |                      | iłowiec  | 0,002  | 1,15 |     |    |       |    |    |    |       |
| 3214,0 |                      | iłowiec  | 0,002  | 1,04 | 626 |    |       |    |    |    |       |
| 3228,3 |                      | iłowiec  | 0,001  | 1,05 | 628 |    |       |    |    |    |       |
| 3248,5 |                      | iłowiec  | 0,003  | 1,06 | 622 |    |       |    |    |    |       |
| 3253,0 |                      | iłowiec  | 0,003  | 0,51 | 608 |    |       |    |    |    |       |
| 3267,5 |                      | iłowiec  | 0,006  | 0,52 | 624 |    |       |    |    |    |       |
| 3268,5 |                      | mulowiec | 0,011  | 0,60 |     | 15 | 0,002 | 10 | 5  | 85 | 0,004 |
| 3277,5 | ordowik,<br>kat      | mulowiec | 0,002  | 0,74 | 608 |    |       |    |    |    |       |
| 3291,5 |                      | iłowiec  | 0,014  | 1,90 |     |    |       |    |    |    |       |
| 3298,2 | ordowik,<br>sand     | iłowiec  | 0,002  | 0,95 | 634 |    |       |    |    |    |       |
| 3310,0 | ordowik,<br>darriwil | wapień   | 0,002  | 0,41 | 622 |    |       |    |    |    |       |

\* wg Gondek (1980)/ acc. to Gondek (1980)

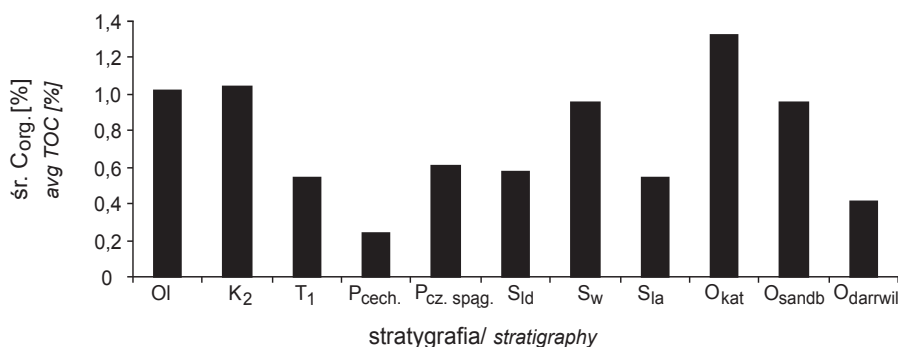


Fig. 27. Średnia zawartość procentowa węgla organicznego w utworach paleozoiku i mezozoiku w pionowym profilu stratygraficznym

Average TOC (%) content in the Paleozoic and the Mesozoic deposits versus stratigraphy

Utwory syluru osadzały się w środowisku redukcyjnym lub słabo redukcyjnym (608–660 mV) (tab. 13)

Zawartość węgla organicznego w pojedynczej próbce piaszczystych utworów czerwonego spągowca wynosi 0,61%, a ilość bituminów jest mała – 0,003%.

W utworach cechsztynu średnia zawartość węgla organicznego wynosi 0,24% (min. 0,1%, maks. 0,4%) (fig. 27). Ilość bituminów wydzielona z tych utworów jest bardzo mała (tab. 13).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wskazuje, że warunki środowiska w basenie sedimentacyjnym permu facji cechsztynu były zmienne – od redukcyjnego do utleniającego w górnej części profilu utworów (tab. 13).

W utworach triasu dolnego zawartość węgla organicznego jest zróżnicowana. W dolnej partii utworów zawartość węgla jest niższa, wzrasta w górnych partiach utworów. Ogólnie ilość węgla organicznego waha się od 0,20 do 1,02% (fig. 27). Zawartość bituminów jest także zróżnicowana, w dolnej części profilu ich ilość jest mała lub śladowa,

w w górnej partii utworów ilość składników labilnych wynosi 0,020–0,034% (tab. 13).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wskazuje, że utwory osadzały się głównie w środowisku utleniającym jedynie w centralnej części profilu utworów, wartość potencjału redoks wskazuje na sedimentację w basenie, w którym panowały warunki redukcyjne środowiska (tab. 13).

Utwory kredy górnej zawierają znaczną ilość węgla organicznego – średnio 1,04% (min. 0,40%, maks. 2,03%) (fig. 27). Zawartość bituminów w tych utworach jest zróżnicowana. W dolnych i górnych partiach ilość bituminów jest mała lub śladowa w centralnej części osiąga maksymalnie 0,07% (tab. 13).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wskazuje, że utwory osadzały się w środowisku utleniającym (tab. 13).

Ilaste utwory oligocenu zawierają 1,02% węgla organicznego i 0,011% bituminów. Badania przeprowadzone były dla pojedynczej próbki (tab. 13).

#### ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ, JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Analiza n-alkanów wykazała, że materia organiczna występująca w utworach ordowiku (kat) i w dolnych partiach utworów syluru (landower) zawiera w przeważającej ilości związki C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub> i C<sub>19</sub>, co sugeruje, że głównym materiałem wyjściowym były bakterie i algi (Maliński, Wit-

kowski, 1988). Jednocześnie śladowa ilość pozostałych n-alkanów pozwala przypuszczać, że w osadach zachodziło zjawisko destrukcji (fig. 28; 29G).

Charakterystyczny przebieg krzywej dystrybucji n-alkanów pozwala sądzić, że materia organiczna obecna w ba-

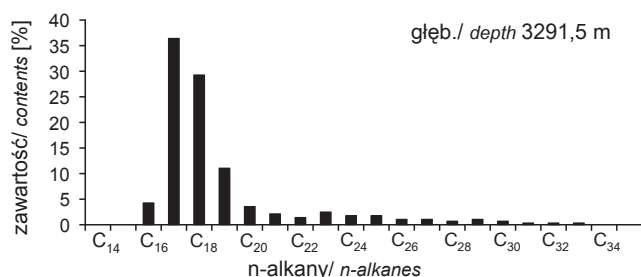


Fig. 28. Dystrybucja n-alkanów w utworach ordowiku

Distribution of n-alkanes in the Ordovician deposits

danych utworach ludlowu pochodzi głównie z rozpadu alg z dużym udziałem bakterii. Krzywa dystrybucji n-alkanów wydzielonych z tych utworów ma regularny przebieg. W dolnych partiach utworów maksimum zawartości przypada na n-alkan  $C_{17}$ , w wyższych partiach maksimum przesuwają się ku n-alkanom  $C_{19}$ ,  $C_{23}$  i  $C_{22}$  w pozostałej grupie n-alkanów w dużej ilości występują związki o krótkich łańcuchach węglowych. Nieznaczne przesuwanie się maksimum zawartości n-alkanu od 17 do 23 węgla w łańcuchu świadczy o słabszym stopniu przeobrażenia materii orga-

nicznej w górnych partiach utworów ludlowu niż w partiach niższych (fig. 29G, 30, tab. 14).

Stosunek węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu sugeruje, że materia organiczna pochodząca z utworów ludlowu tworzyła się w utleniającym środowisku (tab. 14). Źródło znacznej ilości pristanu w materii organicznej może pochodzić z rozkładu zooplanktonu (Prahli i in., 1980). Możliwość pochodzenia pristanu z różnych źródeł utrudnia interpretację warunków osadzania się pierwotnej materii organicznej.

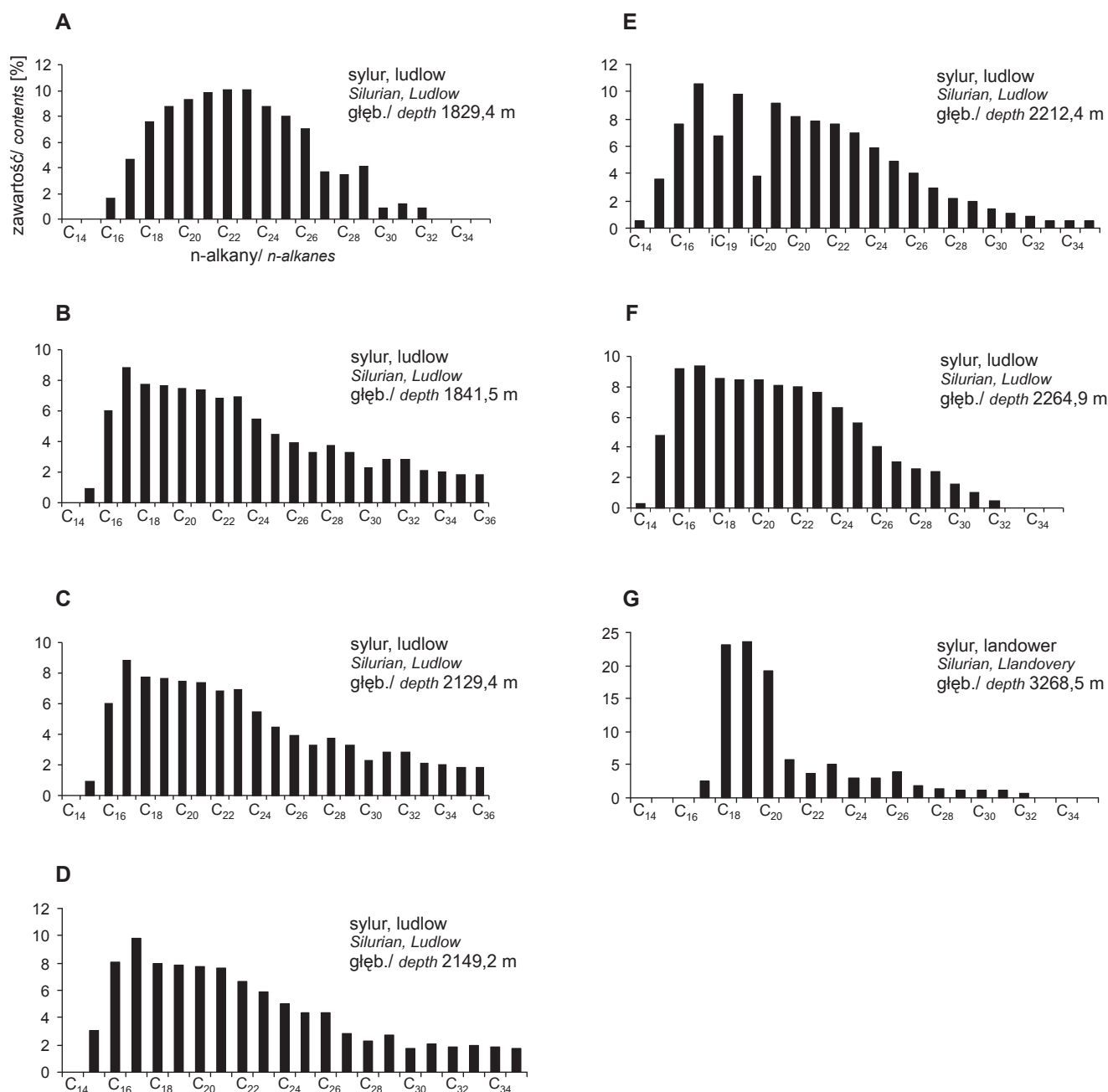
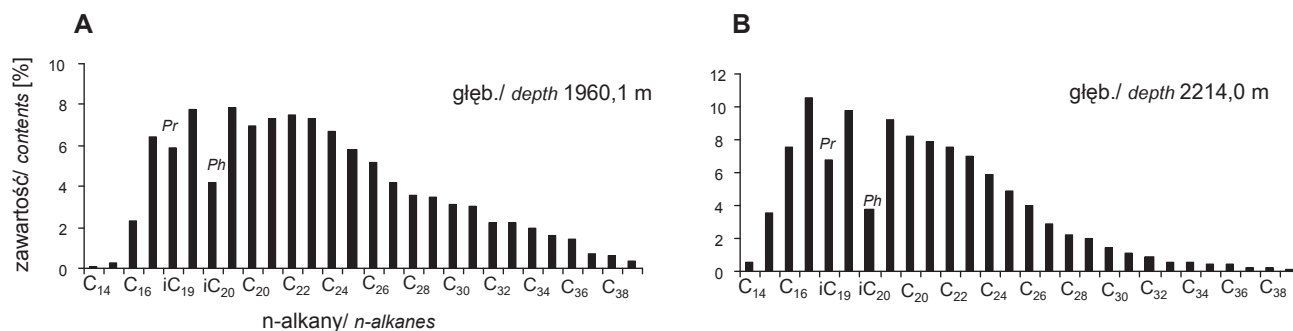


Fig. 29. Dystrybucja n-alkanów w utworach syluru

Distribution of n-alkanes in the Silurian deposits



**Fig. 30. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych w utworach syluru (ludlowu)**

Distribution of n-alkanes and isoprenoids in the Silurian (Ludlow) deposits

**Tabela 14**

**Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z utworów paleozoiku z otworu wiertniczego Lębork IG 1**

Geochemical data for the bitumens in the Paleozoic deposits from Lębork IG 1 borehole

| Głębokość pobrania próbki<br>Sampling depth [m] | Stratygrafia<br>Stratigraphy | Litologia<br>Lithology | Pr/Ph | Pr/n-C17 | Ph/n-C18 | CPI <sub>Tot</sub> | CPI <sub>17-23</sub> | CPI <sub>25-31</sub> | n-C <sub>max</sub>                |
|-------------------------------------------------|------------------------------|------------------------|-------|----------|----------|--------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 3291,5                                          | ordowik, kat                 | iłowiec                | bd    | bd       | bd       | 0,98               | 0,94                 | 1,24                 | C <sub>17</sub>                   |
| 3268,5                                          | sylur, landower              | mułowiec               | n.oz  | n.oz     | n.oz     | 0,76               | 0,72                 | 0,77                 | C <sub>19</sub>                   |
| 2264,9                                          | sylur, ludlow                | mułowiec               | bd    | bd       | bd       | 1,03               | 1,00                 | 1,12                 | C <sub>17</sub>                   |
| 2214,0                                          | sylur, ludlow                | iłowiec                | 1,76  | 0,71     | 0,44     | 0,90               | 0,89                 | 1,01                 | C <sub>17</sub>                   |
| 2212,9                                          | sylur, ludlow                | iłowiec                | 2,50  | bd       | bd       | 1,03               | 1,03                 | 1,04                 | C <sub>17</sub>                   |
| 2149,2                                          | sylur, ludlow                | iłowiec                | 2,50  | bd       | bd       | 1,02               | 1,01                 | 1,14                 | C <sub>17</sub>                   |
| 2129,4                                          | sylur, ludlow                | iłowiec                | 3,58  | bd       | bd       | 1,03               | 1,04                 | 1,02                 | C <sub>17</sub>                   |
| 1960,1                                          | sylur, ludlow                | iłowiec                | 1,39  | 1,02     | 0,61     | 1,00               | 0,99                 | 1,00                 | C <sub>19</sub> , C <sub>18</sub> |
| 1841,5                                          | sylur, ludlow                | iłowiec                | 2,50  | bd       | bd       | 1,00               | 1,00                 | 1,06                 | C <sub>19</sub>                   |
| 1829,1                                          | sylur, ludlow                | iłowiec                | bd    | bd       | bd       | 1,02               | 1,00                 | 1,09                 | C <sub>22</sub> , C <sub>23</sub> |

**Pr/Ph** – stosunek pristanu (Pr) do fitanu (Ph)

**CPI<sub>Tot</sub>** – wartość współczynnika CPI (*Carbon Preference Index*) wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 31 węgli wg Kotarby i in. (1994):

$$CPI_{Tot} = \frac{(C_{17}+C_{19}+...+C_{27}+C_{29}) + (C_{19}+C_{21}+...+C_{29}+C_{31})}{2 \cdot (C_{18}+C_{20}+...+C_{28}+C_{30})}$$

**CPI<sub>17-23</sub>** – wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 23 węgli wg Kotarby i in. (1994):

$$CPI_{17-23} = \frac{(C_{17}+C_{19}+C_{21}) + (C_{19}+C_{21}+C_{23})}{2 \cdot (C_{18}+C_{20}+C_{22})}$$

**CPI<sub>25-31</sub>** – wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 25 do 31 węgli wg Kotarby i in. (1994):

$$CPI_{25-31} = \frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}) + (C_{27}+C_{29}+C_{31})}{2 \cdot (C_{26}+C_{28}+C_{30})}$$

**n-C<sub>max</sub>** – n-alkan z maksymalną zawartością; **bd** – brak danych; **n.oz** – nie oznaczono

**Pr/Ph** – pristane (Pr) and phytane (Ph) ratio

**CPI<sub>Tot</sub>** – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C<sub>17</sub>–C<sub>31</sub> after Kotarba *et al.* (1994):

$$CPI_{Tot} = \frac{(C_{17}+C_{19}+...+C_{27}+C_{29}) + (C_{19}+C_{21}+...+C_{29}+C_{31})}{2 \cdot (C_{18}+C_{20}+...+C_{28}+C_{30})}$$

**CPI<sub>17-23</sub>** – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C<sub>17</sub>–C<sub>23</sub> after Kotarba *et al.* (1994):

$$CPI_{17-23} = \frac{(C_{17}+C_{19}+C_{21}) + (C_{19}+C_{21}+C_{23})}{2 \cdot (C_{18}+C_{20}+C_{22})}$$

**CPI<sub>25-31</sub>** – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C<sub>25</sub>–C<sub>31</sub> after Kotarba *et al.* (1994):

$$CPI_{25-31} = \frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}) + (C_{27}+C_{29}+C_{31})}{2 \cdot (C_{26}+C_{28}+C_{30})}$$

**n-C<sub>max</sub>** – n-alkane maximum contents; **bd** – no data; **n.oz** – not detected

Stopień przeobrażenia badanej materii organicznej pozwala określić wskaźnik CPI wyliczony z dystrybucji n-alkanów. W tym przypadku wartość wskaźników jest liczona wg wzoru przedstawionego przez Kotarbę i in. (1994). Wartość wskaźnika  $CPI_{Tot}$  jest nieznacznie wyższa od jedności, co sugeruje, że generalnie materia ta jest przeobrażona (tab. 14).

Obserwowane zjawisko degradacji, które miało miejsce w utworach ordowiku i spągu utworów syluru, nie pozwala jednoznacznie oznaczyć stopnia przeobrażenia materii organicznej obecnej w badanych utworach wczesnego paleozoiku (tab. 14).

Analiza biomarkerów z grupy terpanów wydzielonych z utworów syluru (ludlowu) pozwoliła zaobserwować, że związki tricykliczne są znacznie słabiej reprezentowane we frakcji węglowodorów nasyconych w stosunku do związków pentacyklicznych (hopanów), co potwierdza duży udział bakterii w wyjściowej materii organicznej (tab. 15) (Peters, Moldowan, 1993).

Podczas analizy stwierdzono małą zawartość związku  $17\alpha(H)$ -trisorhopanu (Tm) w stosunku do związku

$18\alpha(H)$ -trisorhopanu II (Ts) w utworach w ich górnej partii, co świadczyłoby o znacznym przeobrażeniu badanej materii organicznej. W niższych partiach stosunek ten nie wskazuje na przeobrażenie badanej materii. Parametr ten musi być jednak uwzględniany z dużą ostrożnością, gdyż podczas trwania analizy może nastąpić kumulacja oznaczanych związków ze związkami tricyklicznymi i tetracyklicznymi, co fałszuje końcowy wynik analityczny (Rullkötter, Wendisch, 1982).

Stosunek ilościowy związku  $17\alpha(H)$ -C<sub>30</sub> do związku  $17\alpha(H)$ -C<sub>29</sub> w oznaczonej frakcji terpanów (tab. 15) z badanych skał sylurskich na tym obszarze sugeruje, że sedymentacja materii organicznej następowała w facji skał klastycznych.

Stosunek  $17\beta(H)21\alpha(H)$ -moretanu do  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopanu maleje ze wzrostem dojrzałości termicznej materii organicznej (Mackenzie i in., 1980) – jest to parametr stopnia przeobrażenia materii organicznej. Dane otrzymane z analizy zawartości moretanów w badanych utworach syluru potwierdzają, że materia organiczna jest przeobrażona (tab. 15)

Tabela 15

**Biomarkery grupy triterpanów (m/z 191) oraz steranów (m/z 217) z materii organicznej w utworach syluru w otworze wiertniczym Lębork IG 1**

Biomarkers triterpanes group (m/z 191) and steranes (m/z 217) from organic matter in Silurian deposits in Lębork IG 1 borehole

| Głębokość pobrania próbki<br>Sampling depth [m] | Stratygrafia<br>Stratigraphy | $T_s / (T_s + T_m)$ | $T / (T + P)$ | $C_{30}H / (C_{30}H + C_{29}H)$ | $C_{30}M / (C_{30}H + C_{30}M)$ | $C_{31}H22S / (22S + 22R)$ | $C_{24}TET / C_{23}T$ | $C_{31}H / (C_{31}H + C_{35}H)$ | Sterany/ hopany<br>Steranes/ hopanes | Diasterany/ sterany reg.<br>Diasteranes/ reg. steranes<br>$C_{27}D / C_{27}St + C_{27}D$ | $C_{27}S / C_{28}S / C_{29}S$<br>sterany/ steranes [%] |
|-------------------------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 2214,0                                          | Sylur,<br>ludlow             | 0,43                | 0,24          | 0,62                            | 0,11                            | 0,57                       | 0,52                  | 0,33                            | 4,81                                 | 0,40                                                                                     | 21,6/34,0/44,4                                         |
| 1960,1                                          |                              | 0,61                | 0,19          | 0,66                            | 0,10                            | 0,58                       | 0,35                  | 0,32                            | 2,85                                 | 0,89                                                                                     | 20,6/34,6/44,8                                         |

$T_s / (T_s + T_m)$  – stosunek zawartości 22,29,30-trisorhopanu-II ( $T_s$ ) do sumy zawartości 22,29,30-trisorhopanu-II ( $T_s$ ) i 22,29,30-trisorhopanu ( $T_m$ )  
 $T / (T + P)$  – stosunek zawartości tricyklicznych do sumy zawartości tricyklicznych i związków pentacyklicznych  
 $C_{30}H / (C_{30}H + C_{29}H)$  – stosunek zawartości  $17\alpha21\beta(H)$ -hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości  $17\alpha21\beta(H)30$ -norhopanu  
 $C_{30}M / (C_{30}H + C_{30}M)$  – stosunek zawartości  $17\beta21\alpha(H)$ -moretanu do sumy zawartości  $17\alpha21\beta(H)$ -hopanu i zawartości  $17\beta21\alpha(H)$ -moretanu  
 $C_{31}H22S / (22S + 22R)$  – stosunek zawartości  $17\alpha21\beta(H)$ -homohopanu (epimer 22S) do sumy zawartości  $17\alpha21\beta(H)$ -homohopanu (epimer 22S i 22R)  
 $C_{24}TET / C_{23}T$  – stosunek zawartości  $C_{24}$  tetracyklicznego do zawartości  $C_{23}$  tricyklicznego  
 $C_{31} / (C_{31} + C_{35})$  – stosunek zawartości  $17\alpha21\beta(H)$ -homohopanu (epimer 22S + 22R) do sumy zawartości homohopanów  $C_{31}$  i  $C_{35}$   
**Hopany/ sterany** – stosunek zawartości związków z grupy hopanów do zawartości związków z grupy steranów regularnych  
**Diasterany/ sterany reg.** – stosunek zawartości diasteranów do zawartości steranów regularnych  
 $C_{27}/C_{28}/C_{29} S$  – zawartość związków z grupy steranów

$T_s / (T_s + T_m)$  – the ratio of the abundance 22,29,30-Trisorhopane-II ( $T_s$ ) to sum the abundances 22,29,30-Trisorhopane-II ( $T_s$ ) and 22,29,30-Trisorhopane ( $T_m$ )  
 $T / (T + P)$  – the ratio of the abundance Tricyclic terpanes to sum of the abundances Tricyclic terpanes and Pentacyclic terpanes  
 $C_{30}H / (C_{30}H + C_{29}H)$  – the ratio of the abundance  $17\alpha21\beta(H)$ -hopane to sum of the abundances  $17\alpha21\beta(H)$ -hopane and  $17\alpha21\beta(H)30$ -norhopane  
 $C_{30}M / (C_{30}H + C_{30}M)$  – the ratio of the abundance  $17\beta21\alpha(H)$ -moretane to sum of the abundances  $17\alpha21\beta(H)$ -hopane and  $17\beta21\alpha(H)$ -moretane  
 $C_{31}H22S / (22S + 22R)$  – the ratio of the abundance  $17\alpha21\beta(H)$ -homohopane (epimer 22S) to sum the abundances  $17\alpha21\beta(H)$ -homohopane (epimer 22S + 22R)  
 $C_{24}TET / C_{23}T$  – the ratio of the abundances Tetracyclic ( $C_{24}$ ) and Tricyclic ( $C_{23}$ )  
 $C_{31} / (C_{31} + C_{35})$  – the ratio of the abundance of  $17\alpha21\beta(H)$ -homohopane (epimer 22S + 22R) to sum of the abundances of homohopanes  $C_{31}$  and  $C_{35}$   
**Hopany/ sterany** – the hopanes/ regular steranes ratio  
**Diasterany/ sterany reg.** – the diasteranes/ regular steranes ratio  
 $C_{27}/C_{28}/C_{29} S$  – the abundances of regular steranes

Marcin JANAS

## BADANIA GEOCHEMICZNE MATERII ORGANICZNEJ W ORDOWIKU I SYLURZE METODĄ ROCK-EVAL

Analiza pirolityczna Rock-Eval (R-E) jest wstępną, geochemiczną metodą badania potencjalnych skał macierzystych i zbiornikowych dla węglowodorów, stosowaną na całym świecie od kilku dekad. Metodę tę opracowano w 70. latach XX w. we Francuskim Instytucie Naftowym – IFP. Zarys metodyki badań został przedstawiony w pracach polskich i zagranicznych autorów (np. Espitalié i in., 1977, 1985; Kotarba, Szafran, 1985; Wilczek, Merta, 1992; Bieleń i in., 2008; McCarthy i in., 2011). Analiza pirolityczna R-E dostarcza parametry i wskaźniki pozwalające na określenie m.in. typu kerogenu zawartego w skałach, stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej oraz potencjału węglowodorowego (tab. 16, 17).

**Typ kerogenu.** Kerogen jest określany mianem prekursora węglowodorów i jest ściślej definiowany jako ta część materii organicznej, rozproszona w skałach osadowych, która nie rozpuszcza się w powszechnie używanych rozpuszczalnikach organicznych (Durand, 1980). Ze względu na odmienny rodzaj organicznego materiału źródłowego oraz jego środowiska depozycji, wyróżnia się cztery typy kerogenu: ropotwórczy kerogen typu I, ropo- i gazotwórczy kerogen typu II, gazotwórczy kerogen typu III oraz inertny kerogen typu IV (tab. 18) (np. Peters i in., 2005).

Najpraktyczniejszą metodą rozróżnienia typów kerogenu zawartych w skałach macierzystych jest interpretacja

wskaźników wodorowych (HI) i tlenowych (OI) wraz z temperaturami maksymalnego generowania węglowodorów ( $T_{\max}$ ). Typy kerogenu można określić za pomocą rzutowania punktów, których współrzędne są równe wartościom tych wskaźników, na tzw. zmodyfikowany diagram Van Krevelena (diagram HI/OI) oraz diagram HI/ $T_{\max}$ . Pierwszy z powyższych sposobów jest praktycznym uproszczeniem analizy elementarnej kerogenu i interpretacji stosunków atomowych wodoru do węgla i tlenu do węgla na diagramie Van Krevelena.

**Dojrzałość termiczna.** Temperatura  $T_{\max}$  jest wskaźnikiem wyrażającym stopień dojrzałości materii organicznej. Jest to temperatura maksymalnego generowania węglowodorów, obliczana w trakcie procesu pirolizy. Dojrzałość termiczna materii organicznej pozwala stwierdzić w jakiej fazie generowania węglowodorów znajdują się badane skały macierzyste (fig. 31).

**Potencjał węglowodorowy oraz interwały perspektywiczne dla występowania węglowodorów.** Całkowita zawartość węgla organicznego (TOC, ang. *total organic carbon*) jest jednym z podstawowych wskaźników określających jakość skały macierzystej. Uznaje się, że skała macierzysta zdolna do generowania węglowodorów o znaczeniu ekonomicznym musi zawierać co najmniej 0,5% wag. węgla organicznego (tab. 19). Warunek wysokiej zawartości

Tabela 16

### Parametry mierzone podczas analizy Rock-Eval 6

Parameters measured during Rock-Eval 6 analysis

| Mierzone parametry<br>Measured parameters | Jednostka<br>Unit          | Nazwa<br>Name                                  |
|-------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------|
| S1                                        | mg HC/gSkały               | wolne węglowodory                              |
| S2                                        | mg HC/gSkały               | rezydualny potencjał węglowodorowy             |
| TpS2                                      | °C                         | prawdziwa temperatura odczytywana z piksu S2   |
| S3                                        | mg CO <sub>2</sub> /gSkały | CO <sub>2</sub> powiązany z materią organiczną |
| S3'                                       | mg CO <sub>2</sub> /gSkały | CO <sub>2</sub> powiązany z węglanami          |
| TpS3'                                     | °C                         | temperatura odczytywana z piksu S3'            |
| S3CO                                      | mg CO/gSkały               | CO powiązany z materią organiczną              |
| TpS3CO                                    | °C                         | temperatura odczytywana z piksu S3CO           |
| S3'CO                                     | mg CO/gSkały               | CO powiązany z materią organiczną i węglanami  |
| S4CO <sub>2</sub>                         | mg CO <sub>2</sub> /gSkały | CO <sub>2</sub> powiązany z materią organiczną |
| S5                                        | mg CO <sub>2</sub> /gSkały | CO <sub>2</sub> powiązany z węglanami          |
| TpS5                                      | °C                         | temperatura odczytywana z piksu S5             |
| S4CO                                      | mg CO/gSkały               | CO powiązany z materią organiczną              |

Tabela 17

## Wskaźniki obliczone na podstawie parametrów pomierzonych podczas analizy pirolitycznej Rock-Eval 6

Indicators based on parameters measured during Rock-Eval 6 analysis

| Obliczone wskaźniki<br>Calculated indicators | Jednostka<br>Unit        | Wzór<br>Formula                                                           | Nazwa<br>Name                                                        |
|----------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| T <sub>max</sub>                             | °C                       | TpS2 – ΔT <sub>max</sub>                                                  | T <sub>max</sub> – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów |
| PI                                           | –                        | S1 / (S1 + S2)                                                            | wskaźnik generowania                                                 |
| PC                                           | % wag.                   | [(S1 + S2) · 0,83] + [S3 · 12 / 44] + [(S3CO + S3'CO / 2) · 12 / 28] / 10 | węgiel organiczny podatny na proces pirolizy                         |
| RC CO                                        | % wag.                   | (S4CO · 12 / 28) / 10                                                     | węgiel organiczny rezydualny (CO)                                    |
| RC CO <sub>2</sub>                           | % wag.                   | (S4CO <sub>2</sub> · 12 / 44) / 10                                        | węgiel organiczny rezydualny (CO <sub>2</sub> )                      |
| RC                                           | % wag.                   | RC CO + RC CO <sub>2</sub>                                                | węgiel organiczny rezydualny                                         |
| TOC                                          | % wag.                   | PC + RC                                                                   | całkowita zawartość węgla organicznego                               |
| HI                                           | mg HC/gTOC               | (S2 · 100) / TOC                                                          | wskaźnik wodorowy                                                    |
| OI                                           | mg CO <sub>2</sub> /gTOC | (S3 · 100) / TOC                                                          | wskaźnik tlenowy                                                     |
| OI CO                                        | mg CO/gTOC               | (S3CO · 100) / TOC                                                        | indeks tlenowy (CO)                                                  |
| pyroMinC                                     | % wag.                   | [(S3' · 12 / 44) + (S3'CO · 12 / 56)] / 10                                | zawartość węgla mineralnego pirolitycznego                           |
| oxiMinC                                      | % wag.                   | (S5 · 12 / 44) / 10                                                       | zawartość węgla mineralnego oksydacyjnego                            |
| MinC                                         | % wag.                   | pyroMinC + oxiMinC                                                        | węgiel mineralny                                                     |

Tabela 18

## Typu kerogenu (wg Waples, 1985 zmienione)

Kerogen types (after Waples, 1985 modified)

| Grupa macerałów<br>Maceral group | Typ kerogenu<br>Kerogen type | Materiał źródłowy<br>Source material                                   | Środowisko depozycji<br>Depositional environment |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Liptynitu                        | I                            | algi słodkowodne                                                       | jeziorne                                         |
|                                  | II                           | niepewnego pochodzenia                                                 | morskie/ lądowe                                  |
|                                  |                              | lipidy wszelakich roślin; algi morskie                                 | morskie/ lądowe                                  |
|                                  |                              | detrytus                                                               | morskie/ lądowe                                  |
|                                  |                              | żywice i woski wypełniające komórki                                    | lądowe/ morskie                                  |
|                                  |                              | spory i ziarna pyłku                                                   | lądowe/ morskie                                  |
|                                  |                              | kutikule (nabłonki liści) roślin lądowych                              | lądowe/ morskie                                  |
| Witrynit                         | III                          | materiał drzewny roślin lądowych                                       | lądowe                                           |
| Inertynit                        | IV                           | silnie utleniony lub przerobiony materiał organiczny dowolnego rodzaju | lądowe                                           |

Tabela 19

## Parametry i wskaźniki określające potencjał węglowodorowy (Peters i in., 2005; Dembicki, 2009)

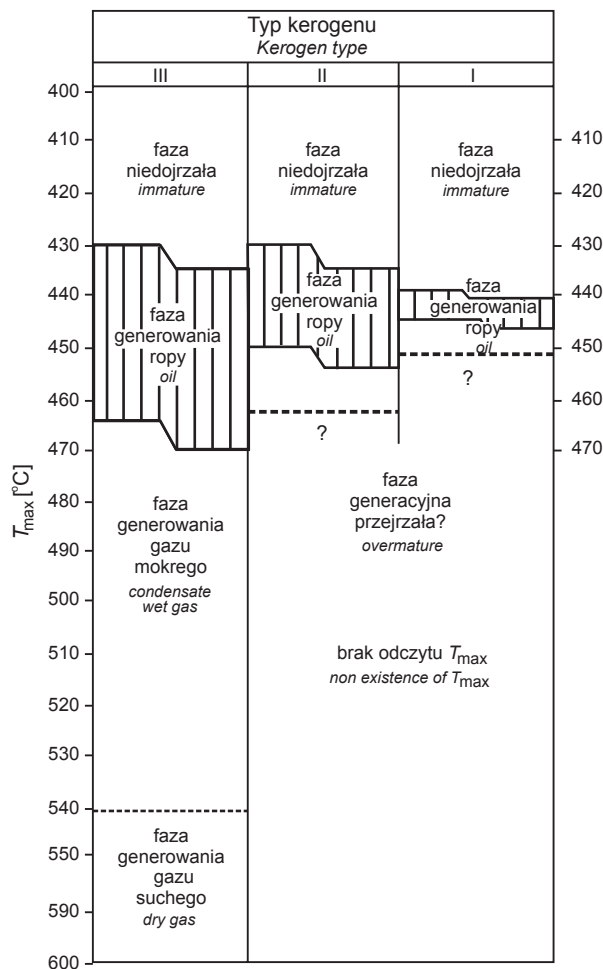
Parameters and indicators describing the hydrocarbon potential (Peters et al., 2005; Dembicki, 2009)

| Potencjał węglowodorowy<br>Hydrocarbon potential | TOC [% wag.]<br>TOC [wt. %] | S2 [mg HC/gSkały]<br>S2 [mg HC/gRock] |
|--------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Niski/ Low                                       | 0–0,5                       | <2                                    |
| Średni/ Medium                                   | 0,5–1                       |                                       |
| Wysoki/ High                                     | 1,0–2,0                     | 2–5                                   |
| Bardzo wysoki/ Very high                         | 2,0–4,0                     | 5–10                                  |
| Doskonały/ Perfect                               | >4                          | >10                                   |

węgla organicznego nie jest wystarczający do określenia efektywnej skały macierzystej. Ważne jest, żeby wysokiej zawartości węgla organicznego towarzyszyły wysokie wartości parametru S2 i wskaźnika HI, które stanowią pośredni wyznacznik ilości wodoru powiązanego z materią organiczną (Dembicki, 2009). Parametr S2, wyrażony w mg HC/gSkały, przedstawia także szacunkową ilość węglowodorów, jaką skały te mogą wygenerować jeśli zostaną odpowiednio pogrążone i/lub podgrzane. W zależności od wartości parametru S2 potencjał skał macierzystych może być niski (<2 mg HC/gSkały), średni (2–5 mg HC/gSkały), dobry (5–10 mg HC/gSkały) lub doskonały (>10 mg HC/gSkały) (tab. 16). Ograniczenie stosowania tej klasyfikacji może stanowić zaawansowany stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej, zaniżający wyniki TOC oraz S2 (znaczna część węglowodorów została już wygenerowana, co skutkuje niższymi, niż przed przeobrażeniem, odczytami parametru S2 i wskaźnika TOC; Dembicki, 2009). Geochemiczne kryteria określające dobre skały macierzyste mogą służyć również do typowania ropo- i gazonośnych interwałów głębokościowych w obrębie formacji łupkowych.

**Fig. 31. Zastosowanie wskaźnika  $T_{\max}$  w celu wytypowania głównych stref generowania ropy i gazu wg Espitalié (1986)**

Use of  $T_{\max}$  to determine the principal zones of oil and gas formation after Espitalié (1986)



## PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Do badań pirolitycznych aparatem Rock-Eval 6 pobrano 57 próbek geologicznych z interwału głęb. 1051–3309,5 m z otworu Lębork IG 1. Próbkę stanowiły fragmenty rdzenia wiertniczego i reprezentowały ordowickie oraz sylurskie mułowce i iłowce. Pobór próbek w nieregularnych odstępach był podyktowany dostępnością rdzenia. Najczęściej opróbowano utwory landoweru (16 próbek z interwału

głęb. 3253,4–3272,5 m – formacja z Pasłęka) i karadoku (piętra globalne kat-sandb) (12 próbek z interwału głęb. 3282,6–3299,0 m – formacja z Sasina). Przed wykonaniem analiz próbki przemyto wodą, wysuszono, a następnie skruszono do odpowiedniej frakcji (<0,2 mm). Waga każdej przebadanej próbki wynosiła 40–60 mg.

## INTERPRETACJA WYNIKÓW DLA POSZCZEGÓLNYCH PRZEDZIAŁÓW STRATYGRAFICZNYCH

Interpretacja wyników objęła określenie typów kerogenu zawartego w skałach, dojrzałości termicznej materii organicznej oraz potencjału węglowodorowego wraz z wytypowaniem interwałów perspektywicznych dla występowania węglowodorów.

W obrębie 57 próbek wydzielono 7 grup odpowiadających wybranym przedziałom stratygraficznym: 3 próbki reprezentowały utwory przydolu, 5 próbek – utwory ludlowu, 13 próbek – utwory wenloku, 16 próbek – utwory landoweru, 8 próbek – utwory aszgilu (piętra globalne hirnant i kat), 9 próbek – utwory karadoku (kat i sandb) i 3 próbki reprezentowały utwory lanwirnu (darriwil).

Wyniki wszystkich wykonanych badań przedstawiono w tabeli 20.

Próbki skał przydolu pochodzą z najpłytszego interwału głęb. (1051,0–1060,0 m), a zawarta w nich materia organiczna jest najslabiej przeobrażona termicznie, co jest wyrażone przez temperaturę maksymalnego generowania węglowodorów ( $T_{\max}$ : 433–436°C). Wartości  $T_{\max}$  wskazują na początkową fazę generowania ropy. Próbkę charakteryzują się niską zawartością wolnych węglowodorów, udokumentowaną za pomocą parametru S1 (0,12–0,19 mg HC/gSkały), niskim rezydualnym potencjałem węglowodorowym wyrażonym przez parametr S2 (0,43–0,58 mg HC/gSkały).

**Tabela 20**  
**Zestawienie parametrów i wskaźników geochemicznych badanych próbek**  
List of the geochemical parameters and indicators of analyzed samples

| Stratygrafia<br>Stratigraphy | Głębokość<br>Depth | S1                              | S2                              | S3                                                          | $T_{max}$ | HI           | OI                         | PI                              | TOC                 | RC                  | PC                  | Udział RC w TOC<br>Participation of RC in TOC | MinC                |
|------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------|--------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------|---------------------|
|                              |                    | [mg HC/gSkaly]<br>[mg HC/gRock] | [mg HC/gSkaly]<br>[mg HC/gRock] | [mg CO <sub>2</sub> /gSkaly]<br>[mg CO <sub>2</sub> /gRock] | [°C]      | [mg HC/gTOC] | [mg CO <sub>2</sub> /gTOC] | [mg HC/gSkaly]<br>[mg HC/gRock] | [% wag.]<br>[wt. %] | [% wag.]<br>[wt. %] | [% wag.]<br>[wt. %] | [%]                                           | [% wag.]<br>[wt. %] |
| 1                            | 2                  | 3                               | 4                               | 5                                                           | 6         | 7            | 8                          | 9                               | 10                  | 11                  | 12                  | 13                                            | 14                  |
| przydol                      | 1051,0             | 0,12                            | 0,43                            | 0,77                                                        | 435       | 160          | 286                        | 0,22                            | 0,27                | 0,19                | 0,08                | 70                                            | 0,49                |
| przydol                      | 1054,0             | 0,13                            | 0,42                            | 0,74                                                        | 436       | 148          | 260                        | 0,23                            | 0,29                | 0,21                | 0,07                | 72                                            | 1,57                |
| przydol                      | 1060,0             | 0,19                            | 0,58                            | 0,75                                                        | 433       | 184          | 237                        | 0,25                            | 0,32                | 0,22                | 0,09                | 69                                            | 1,41                |
| ludlow                       | 1124,0             | 0,15                            | 0,53                            | 0,93                                                        | 436       | 149          | 260                        | 0,22                            | 0,36                | 0,27                | 0,09                | 75                                            | 0,82                |
| ludlow                       | 1133,0             | 0,23                            | 0,81                            | 0,75                                                        | 436       | 216          | 200                        | 0,22                            | 0,38                | 0,26                | 0,12                | 68                                            | 0,59                |
| ludlow                       | 2376,0             | 0,26                            | 0,54                            | 0,47                                                        | 458       | 161          | 138                        | 0,33                            | 0,34                | 0,26                | 0,08                | 76                                            | 3,45                |
| ludlow                       | 2561,0             | 0,11                            | 0,20                            | 0,30                                                        | 429       | 153          | 234                        | 0,36                            | 0,13                | 0,09                | 0,04                | 69                                            | 1,03                |
| ludlow                       | 2588,0             | 0,15                            | 0,25                            | 0,35                                                        | 452       | 113          | 162                        | 0,38                            | 0,22                | 0,17                | 0,04                | 77                                            | 0,33                |
| wenlok                       | 3163,0             | 0,47                            | 0,68                            | 0,35                                                        | 376       | 92           | 47                         | 0,41                            | 0,74                | 0,63                | 0,11                | 85                                            | 1,69                |
| wenlok                       | 3179,0             | 0,36                            | 0,38                            | 0,31                                                        | 314       | 42           | 35                         | 0,49                            | 0,89                | 0,82                | 0,07                | 92                                            | 0,94                |
| wenlok                       | 3193,0             | 0,33                            | 0,26                            | 0,36                                                        | 298       | 31           | 43                         | 0,56                            | 0,84                | 0,78                | 0,06                | 93                                            | 1,11                |
| wenlok                       | 3204,0             | 0,53                            | 0,87                            | 0,34                                                        | 316       | 46           | 18                         | 0,38                            | 1,89                | 1,76                | 0,13                | 93                                            | 1,13                |
| wenlok                       | 3206,0             | 0,32                            | 0,31                            | 0,33                                                        | 302       | 28           | 30                         | 0,51                            | 1,10                | 1,04                | 0,06                | 95                                            | 0,65                |
| wenlok                       | 3217,5             | 0,4                             | 0,41                            | 0,31                                                        | 302       | 32           | 24                         | 0,50                            | 1,29                | 1,21                | 0,08                | 94                                            | 0,84                |
| wenlok                       | 3220,5             | 0,65                            | 0,83                            | 0,37                                                        | 314       | 40           | 18                         | 0,44                            | 2,07                | 1,94                | 0,14                | 94                                            | 1,09                |
| wenlok                       | 3230,0             | 0,25                            | 0,31                            | 0,40                                                        | 301       | 26           | 34                         | 0,45                            | 1,19                | 1,13                | 0,06                | 95                                            | 2,23                |
| wenlok                       | 3236,0             | 0,18                            | 0,31                            | 0,38                                                        | 308       | 49           | 59                         | 0,37                            | 0,64                | 0,59                | 0,05                | 92                                            | 1,22                |
| wenlok                       | 3238,0             | 0,20                            | 0,22                            | 0,39                                                        | 301       | 27           | 48                         | 0,47                            | 0,81                | 0,76                | 0,05                | 94                                            | 0,96                |
| wenlok                       | 3241,0             | 0,26                            | 0,5                             | 0,26                                                        | 458       | 67           | 35                         | 0,34                            | 0,74                | 0,67                | 0,07                | 91                                            | 0,69                |
| wenlok                       | 3243,5             | 0,16                            | 0,37                            | 0,47                                                        | 442       | 81           | 101                        | 0,30                            | 0,46                | 0,40                | 0,06                | 87                                            | 0,50                |
| wenlok                       | 3246,0             | 0,16                            | 0,38                            | 0,38                                                        | 463       | 39           | 39                         | 0,30                            | 0,96                | 0,90                | 0,06                | 94                                            | 0,67                |
| landower                     | 3253,4             | 0,08                            | 0,24                            | 0,30                                                        | 461       | 150          | 190                        | 0,24                            | 0,16                | 0,12                | 0,04                | 75                                            | 0,43                |

Sylur

Tabela 20 cd.

| 1                  |          | 2                  | 3      | 4    | 5    | 6    | 7   | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   |
|--------------------|----------|--------------------|--------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| Sylur              | landower | 3253,5             | 0,30   | 0,63 | 0,35 | 456  | 49  | 27   | 0,32 | 1,30 | 1,21 | 0,09 | 93   | 0,53 |
|                    | landower | 3254,5             | 0,09   | 0,33 | 0,33 | 457  | 27  | 27   | 0,22 | 1,22 | 1,17 | 0,05 | 96   | 0,76 |
|                    | landower | 3256,0             | 0,28   | 0,69 | 0,37 | 458  | 58  | 31   | 0,29 | 1,19 | 1,1  | 0,09 | 92   | 0,87 |
|                    | landower | 3260,0             | 0,10   | 0,22 | 0,23 | 427  | 43  | 45   | 0,32 | 0,50 | 0,47 | 0,03 | 94   | 0,31 |
|                    | landower | 3262,4             | 0,05   | 0,15 | 0,09 | 458  | 307 | 190  | 0,24 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 60   | 0,07 |
|                    | landower | 3262,5             | 0,09   | 0,39 | 0,20 | 445  | 38  | 20   | 0,19 | 1,02 | 0,97 | 0,05 | 95   | 0,19 |
|                    | landower | 3263,5             | 0,09   | 0,25 | 0,14 | 454  | 41  | 23   | 0,28 | 0,6  | 0,56 | 0,03 | 93   | 0,15 |
|                    | landower | 3267,5             | 0,05   | 0,14 | 0,41 | 319  | 60  | 181  | 0,28 | 0,23 | 0,2  | 0,03 | 87   | 1,46 |
|                    | landower | 3268,4             | 0,03   | 0,13 | 0,37 | 325  | 113 | 322  | 0,2  | 0,11 | 0,09 | 0,03 | 82   | 0,37 |
|                    | landower | 3268,5             | 0,07   | 0,21 | 0,37 | 436  | 89  | 155  | 0,24 | 0,24 | 0,2  | 0,03 | 83   | 0,97 |
|                    | landower | 3269,5             | 0,16   | 0,22 | 0,41 | 301  | 57  | 103  | 0,41 | 0,39 | 0,35 | 0,04 | 90   | 2,31 |
|                    | landower | 3270,6             | 0,55   | 0,48 | 0,33 | 298  | 27  | 18   | 0,53 | 1,77 | 1,67 | 0,10 | 94   | 0,33 |
|                    | landower | 3271,5             | 0,42   | 0,83 | 0,33 | 304  | 32  | 13   | 0,34 | 2,56 | 2,44 | 0,11 | 95   | 0,37 |
|                    | landower | 3271,7             | 0,32   | 0,56 | 0,37 | 305  | 23  | 15   | 0,37 | 2,48 | 2,40 | 0,09 | 97   | 0,72 |
|                    | landower | 3272,5             | 0,02   | 0,09 | 0,28 | 449  | 55  | 166  | 0,21 | 0,17 | 0,15 | 0,02 | 88   | 3,68 |
|                    | Ordowik  | aszgil<br>(hिरant) | 3273,8 | 0,27 | 0,26 | 0,20 | 309 | 64   | 49   | 0,5  | 0,41 | 0,36 | 0,05 | 88   |
| aszgil<br>(hिरant) |          | 3275,0             | 0,06   | 0,18 | 0,46 | 469  | 122 | 302  | 0,26 | 0,15 | 0,12 | 0,03 | 80   | 3,60 |
| aszgil<br>(hिरant) |          | 3276,0             | 0,15   | 0,39 | 0,48 | 457  | 275 | 345  | 0,28 | 0,14 | 0,08 | 0,06 | 57   | 2,28 |
| aszgil (kat)       |          | 3277,0             | 0,17   | 0,36 | 0,33 | 456  | 127 | 115  | 0,32 | 0,29 | 0,23 | 0,06 | 79   | 0,86 |
| aszgil (kat)       |          | 3278,1             | 0,13   | 0,3  | 0,26 | 464  | 91  | 79   | 0,3  | 0,33 | 0,28 | 0,04 | 85   | 0,52 |
| aszgil (kat)       |          | 3278,8             | 0,20   | 0,58 | 0,21 | 521  | 37  | 13   | 0,25 | 1,56 | 1,49 | 0,07 | 96   | 1,28 |
| aszgil (kat)       |          | 3279,3             | 0,12   | 0,43 | 0,26 | 537  | 35  | 21   | 0,22 | 1,23 | 1,18 | 0,05 | 96   | 1,80 |
| aszgil (kat)       |          | 3280,5             | 0,44   | 0,59 | 0,22 | 487  | 37  | 14   | 0,43 | 1,58 | 1,49 | 0,09 | 94   | 0,69 |
| karadok (kat)      |          | 3282,6             | 1,50   | 1,78 | 0,39 | 314  | 29  | 6    | 0,46 | 6,20 | 5,91 | 0,29 | 95   | 0,57 |
| karadok (kat)      |          | 3284,4             | 0,13   | 0,44 | 0,47 | 440  | 160 | 171  | 0,23 | 0,28 | 0,21 | 0,06 | 75   | 0,75 |
| karadok (kat)      | 3284,5   | 1,07               | 0,89   | 0,30 | 311  | 36   | 12  | 0,55 | 2,48 | 2,31 | 0,17 | 93   | 0,56 |      |

Tabela 20 cd.

| 1                  | 2      | 3    | 4    | 5    | 6   | 7   | 8   | 9    | 10   | 11   | 12   | 13 | 14   |
|--------------------|--------|------|------|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|----|------|
| karadok (kat)      | 3287,0 | 0,88 | 1,10 | 0,35 | 318 | 31  | 10  | 0,45 | 3,53 | 3,35 | 0,18 | 95 | 0,32 |
| karadok (kat)      | 3291,0 | 0,59 | 0,84 | 0,44 | 304 | 41  | 22  | 0,41 | 2,02 | 1,89 | 0,14 | 94 | 0,71 |
| karadok (kat)      | 3291,5 | 0,71 | 1,22 | 0,42 | 312 | 45  | 15  | 0,37 | 2,72 | 2,54 | 0,18 | 93 | 0,74 |
| karadok (sandb)    | 3295,4 | 0,10 | 0,30 | 0,31 | 458 | 229 | 238 | 0,25 | 0,13 | 0,08 | 0,05 | 62 | 0,33 |
| karadok (sandb)    | 3295,5 | 0,33 | 0,54 | 0,27 | 302 | 74  | 37  | 0,38 | 0,73 | 0,64 | 0,08 | 88 | 0,25 |
| karadok (sandb)    | 3299,0 | 0,12 | 0,33 | 0,18 | 454 | 92  | 50  | 0,27 | 0,36 | 0,32 | 0,05 | 89 | 0,33 |
| lanwirn (darrwirl) | 3304,0 | 0,24 | 0,31 | 0,15 | 443 | 131 | 62  | 0,43 | 0,24 | 0,19 | 0,05 | 79 | 9,41 |
| lanwirn (darrwirl) | 3307,0 | 0,16 | 0,33 | 0,26 | 452 | 134 | 106 | 0,33 | 0,25 | 0,20 | 0,05 | 80 | 7,84 |
| lanwirn (darrwirl) | 3309,5 | 0,28 | 0,63 | 0,34 | 431 | 107 | 58  | 0,31 | 0,59 | 0,50 | 0,09 | 85 | 3,82 |

S1 – zawartość wolnych węglowodorów obecnych w próbce skalnej, uwolnionych w trakcie pirolizy w temperaturze 300°C

S2 – zawartość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze od 300 do 650°C

S3 – zawartość CO<sub>2</sub> z destrukcji materii organicznej

T<sub>max</sub> – temperatura, w której występuje maksymalny kraking kerogenu i następuje maksimum generowania węglowodorów

HI – wskaźnik wodorowy liczony ze wzoru: (S2 · 100) / TOC

OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: (S3 · 100) / TOC

PI – wskaźnik produktywności liczony ze wzoru: S1 / (S1 + S2)

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego liczona ze wzoru: PC + RC

RC – zawartość węgla rezydualnego liczona ze wzoru: (S4CO<sub>2</sub> · 12 / 440) + (S4CO · 12 / 280)

PC – zawartość węgla pirolitycznego liczona ze wzoru: [(S1 + S2) · 0,083] + [S3 · 12 / 440] + [(S3CO + 0,5 S3'CO) · 12 / 280]

MinC – całkowita zawartość węgla mineralnego liczona ze wzoru [(S3' · 12 / 440) + (S3'CO / 2) · (12 / 280)] + [(S5 · 12 / 440)]

S1 – content of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C

S2 – content of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C

S3 – CO<sub>2</sub> content released from organic matter

T<sub>max</sub> – temperature of maximum cracking of kerogen and maximum generation of hydrocarbon

HI – hydrogen index calculated from the formula as above

OI – oxygen index calculated from the formula as above

PI – production index calculated from the formula as above

TOC – total organic carbon content calculated from the formula as above

RC – residual organic carbon content calculated from the formula as above

PC – pyrolytic organic carbon content calculated from the formula as above

MinC – total mineral carbon content calculated from the formula as above

oraz niską całkowitą zawartością węgla organicznego (TOC: 0,27–0,32% wag.). W związku z powyższym, utwory przydolu nie stanowią poziomów macierzystych zdefiniowanych za pomocą kryteriów przedstawionych w tabeli 19. Diagramy HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$  wskazują na występowanie w utworach przydolu „pseudo-III” typu kerogenu (patrz zbiorcza interpretacja wyników dla wszystkich próbek z profilu ordowiku i syluru) (fig. 32, 33).

Próbki skał ludlowu pochodzą z interwału głęb. 1124–2588 m. Materia organiczna próbek z głęb. 1124 i 1133 m znajduje się w początkowej fazie generowania ropy ( $T_{\max}$ : 436°C), natomiast próbki z głęb. 2376–2588 m są prawdopodobnie w końcowej fazie generowania ropy (średnia temp.  $T_{\max}$  to 446°C). Tak jak w przypadku próbek przydolu, również próbki ludlowu cechują się niskimi parametrami S1 (0,11–0,26 mg HC/gSkały), S2 (0,2–0,81 mg HC/gSkały) oraz niskim wskaźnikiem TOC (0,13–0,38 % wag.), dlatego nie mogą być określone mianem skał macierzystych. Diagramy HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$  wskazują na występowanie w utworach ludlowu „pseudo-III” typu kerogenu (fig. 34, 35). Wśród wyników próbek ludlowu i przydolu warte uwagi są podwyższone wartości wskaźników HI (113–216 mg HC/gTOC) i OI (138–286 mg CO<sub>2</sub>/gTOC), które w pozostałej części badanego profilu ordowiku i syluru są znacznie niższe i tylko w kilku przypadkach osiągają podobne wartości. Wyższe wskaźniki OI tych utworów oraz podwyższone wskaźniki MinC (świadczące o zwiększonym udziale węglanów w składzie mineralogicznym skał), mogą być wyznacznikiem utleniających warunków depozycji. Warty odnotowania jest również relatywnie niski stosunek węgla rezydualnego (RC) do węgla pirolizowanego (PC) względem wskaźnika TOC (68–77%). Obie zależności świadczą o niższym stopniu przeobrażenia termicznego materii organicznej utworów ludlowu i przydolu w stosunku do warstw niżej leżących.

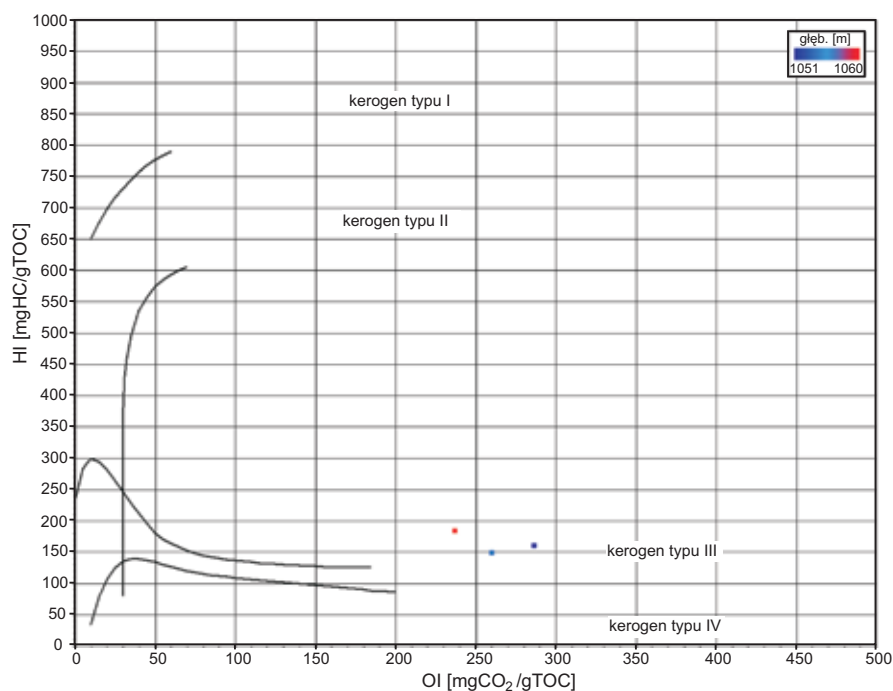
Dla kontrastu, próbki reprezentujące skały wenloku z interwału głęb. 3163–3246 m wykazują niższe wskaźniki HI (26–92 mg HC/gTOC) i OI (18–101 mg CO<sub>2</sub>/gTOC), wyższy stosunek węgla rezydualnego (RC) do węgla pirolizowanego (PC) względem wskaźnika TOC (85–95%) oraz znacznie wyższe wartości wskaźnika TOC (0,46–2,07% wag., średnio 1,05% wag.). Temperatura  $T_{\max}$  nie jest wiarygodna dla większości próbek (<430°C), a średnia wartość trzech odczytów  $T_{\max}$  kwalifikujących się do określenia stopnia dojrzałości wynosi 454°C, wskazując na strefę przejściową między fazami generowania ropy a gazu mokrego. Parametry S1 i S2 przyjmują niskie wartości, osiągając odpowiednio: 0,16–0,65 mg HC/gSkały i 0,26–0,87 mg HC/gSkały. Przedstawiona charakterystyka świadczy o tym, że skały wenloku w otworze Lębork IG 1 mogły być w przeszłości efektywną skałą macierzystą (podwyższona całkowita zawartość materii organicznej), ale dziś ich potencjał węglowodorowy jest w znacznym stopniu wyczerpany, o czym świadczą wartości parametru S2 oraz wskaźniki RC i PC. Jeśli przedstawione przypuszczenie jest prawdziwe, a skały wenloku miały możliwość zatrzymania wygenerowanych węglowodorów, to mogą być one rozpatrywane jako perspektywiczne dla ich występowania. Dia-

gramy HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$  wskazują na występowanie w utworach wenloku „pseudo-III” typu kerogenu z domieszką kerogenu typu IV (fig. 36, 37). Niskie wartości wskaźników HI (26–92 mg HC/gTOC) i OI (18–101 mg CO<sub>2</sub>/gTOC) sugerują beztlenowe warunki depozycyjne osadu.

Podobnymi właściwościami geochemicznymi odznaczają się skały landoweru. Wartości wskaźników HI i OI wynoszą odpowiednio 23–307 mg HC/gTOC oraz 13–322 mg CO<sub>2</sub>/gTOC. Co ciekawe, próbki o wartości TOC poniżej 0,5% wag. charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami OI (oraz wyższymi wartościami HI), co może świadczyć o bardziej utleniających warunkach depozycji tych osadów. Stosunek RC do PC względem TOC wynosi 60–97%, a średnie wiarygodne odczyty temperatury  $T_{\max}$  to 455°C (strefa przejściowa między fazą generowania ropy a gazu mokrego). Parametry S1 i S2 są bardzo niskie i zawierają się odpowiednio w przedziałach 0,03–0,55 mg HC/gSkały i 0,09–0,83 mg HC/gSkały. Próbki landoweru spełniają kryterium skały macierzystej pod względem całkowitej zawartości materii organicznej (>0,5% wag.) (tab. 20) w interwałach głęb. 3253,5–3263,0 m (0,5–1,3% wag.), z wyłączeniem próbki z głęb. 3262,4 m, oraz 3270,6–3271,7 m (1,77–2,56% wag.), ale niski potencjał węglowodorowy wyrażony przez parametr S2 oraz stosunek RC i PC świadczy, tak jak w przypadku skał wenloku, o wyczerpaniu dzisiejszego potencjału węglowodorowego. Zatem utwory landoweru, oprócz utworów wenloku, również mogą być perspektywiczne dla występowania węglowodorów. Diagramy HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$  wskazują także na występowanie w utworach landoweru „pseudo-III” typu kerogenu z domieszką kerogenu typu IV, a dwie próbki o wartościach HI 150 mg HC/gTOC (3253,4 m) i 307 mg HC/gTOC (3262,4 m) mogą odzwierciedlać właściwości geochemiczne kerogenu typu II (fig. 38, 39).

Poniżej skał landoweru leżą węglanowe utwory aszgilu (3273,8–3280,5 m), odznaczające się wyższymi wartościami wskaźnika MinC (0,52–7,64% wt.), reprezentującego zawartość węgla „związanego” w węglanach. Próbki skał aszgilu charakteryzują się niskimi parametrami S1 i S2 (odpowiednio: 0,06–0,44 mg HC/gSkały i 0,18–0,59 mg HC/gSkały) oraz niskimi wartościami TOC w stropie tych warstw (0,14–0,41% wag.) i podwyższonymi w ich spągu (1,23–1,58% wag.). Zubożony w materię organiczną strop utworów aszgilu cechuje się relatywnie wyższymi wskaźnikami HI i OI, co jest przypuszczalnym wyznacznikiem utleniających warunków dyspozycyjnych. Spągowe warstwy aszgilu należy uznać za skały macierzyste o przypuszczalnie wyczerpanym potencjale generacyjnym (stosunek RC do PC ok. 96%). Średnia temperatura wiarygodnych odczytów  $T_{\max}$  dla skał aszgilu to 466°C (faza generowania gazu mokrego). Diagramy HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$  wskazują na występowanie w utworach aszgilu „pseudo-III” typu kerogenu z domieszką kerogenu typu IV (fig. 40, 41).

Wyniki geochemiczne próbek karadockich z interwału głęb. 3282,6–3299,0 m wskazują, że w obrębie badanego profilu ordowiku i syluru, skały te wykazują najlepsze właściwości określające skałę macierzystą oraz najwyższy

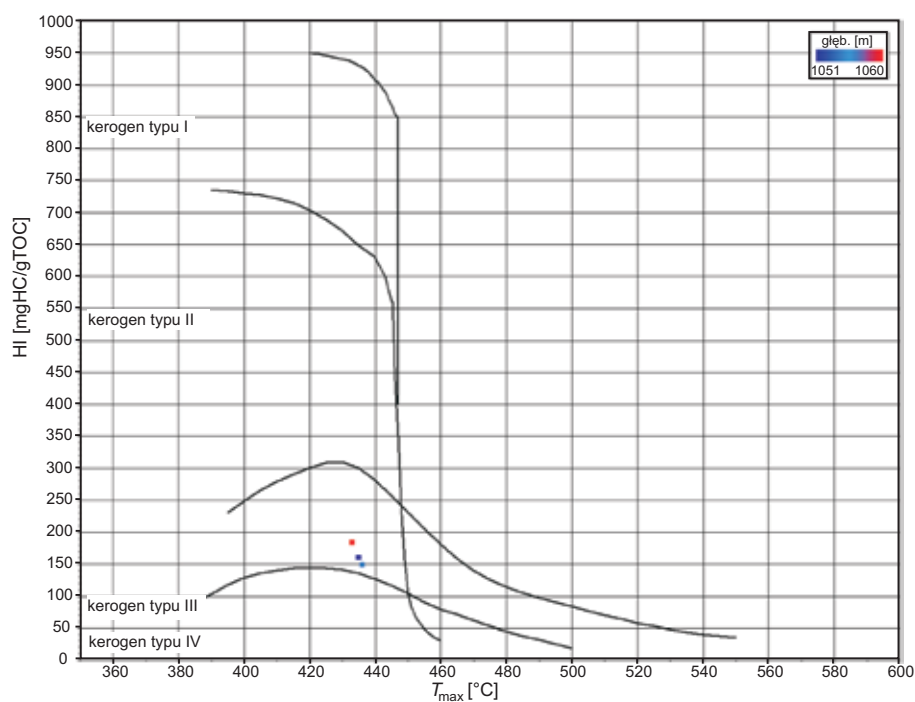


**Fig. 32. Zmodyfikowany diagram Van Krevelena przedstawiający wyniki przebadanych próbek przydolu**

Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of analyzed Pridoli samples

Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985)

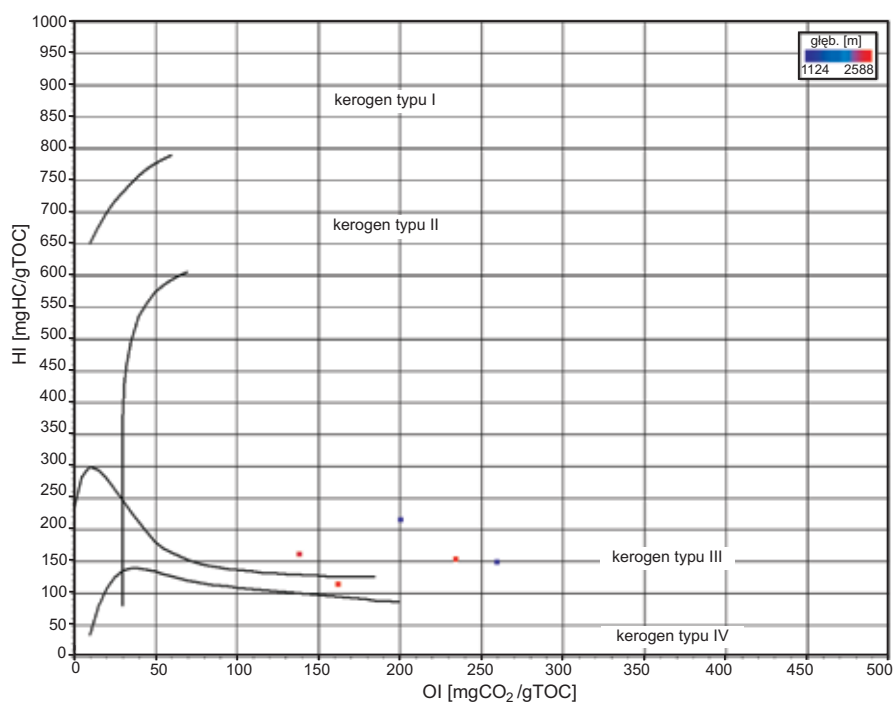


**Fig. 33. Diagram zależności  $HI/T_{max}$  przedstawiający wyniki przebadanych próbek przydolu**

Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

$HI/T_{max}$  diagram showing the results of analyzed Pridoli samples

Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)

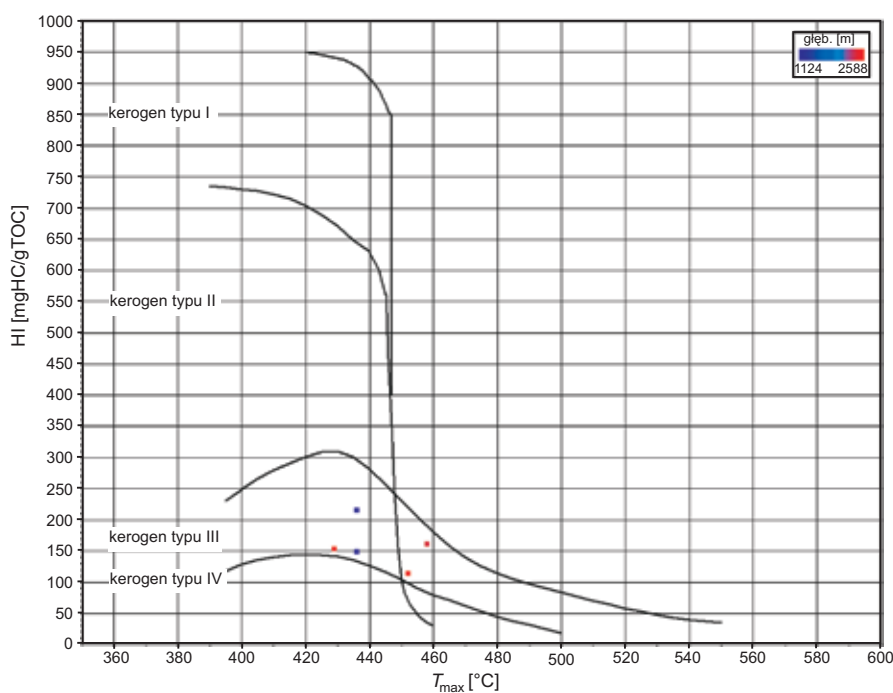


**Fig. 34. Zmodyfikowany diagram Van Krevelena przedstawiający wyniki przebadanych próbek ludlowu**

Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of analyzed Ludlow samples

Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985)

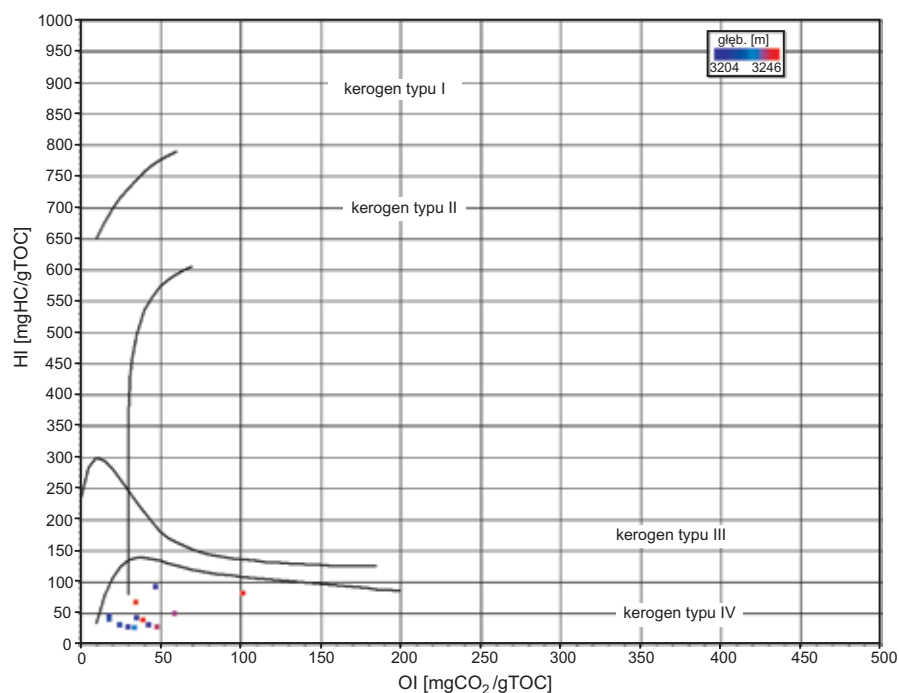


**Fig. 35. Diagram zależności  $HI/T_{max}$  przedstawiający wyniki przebadanych próbek ludlowu**

Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

$HI/T_{max}$  diagram showing the results of analyzed Ludlow samples

Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)

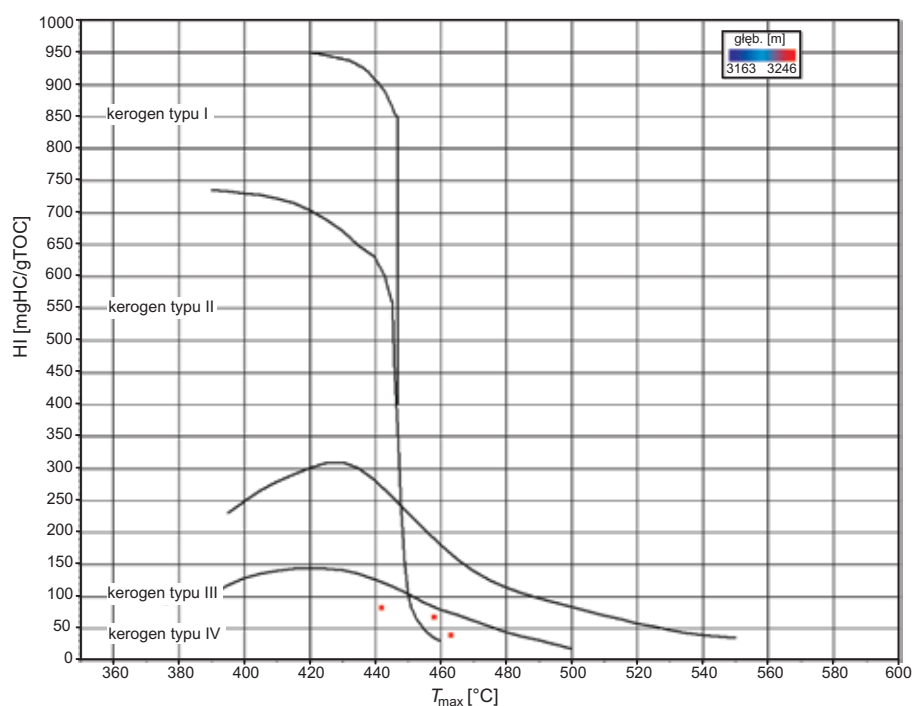


**Fig. 36. Zmodyfikowany diagram Van Krevelena przedstawiający wyniki przebadanych próbek wenloku**

Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of analyzed Wenlock samples

Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985)

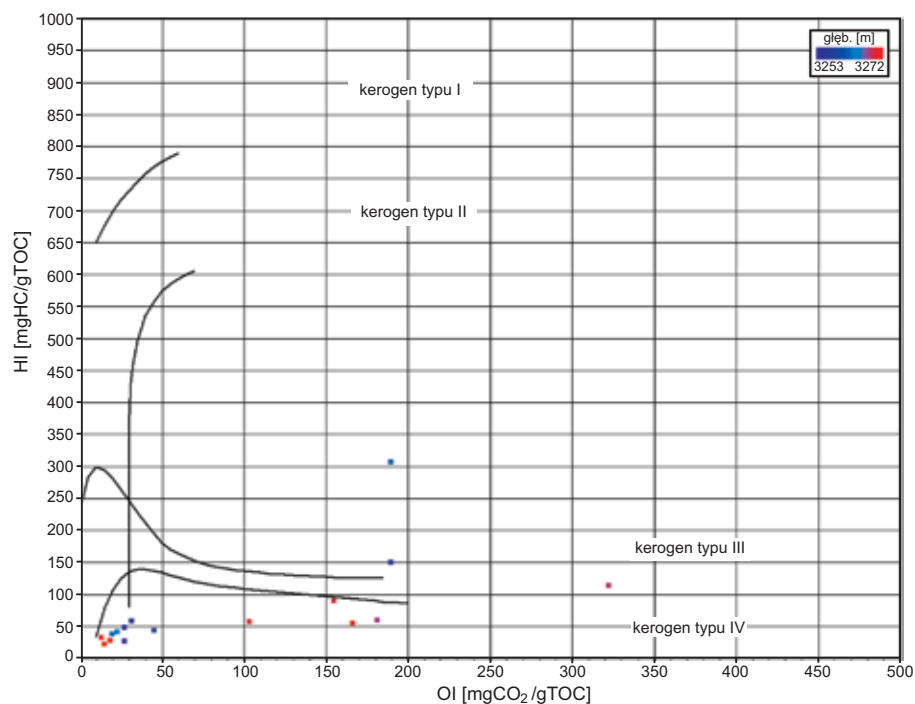


**Fig. 37. Diagram zależności  $HI/T_{max}$  przedstawiający wyniki przebadanych próbek wenloku**

Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

$HI/T_{max}$  diagram showing the results of analyzed Wenlock samples

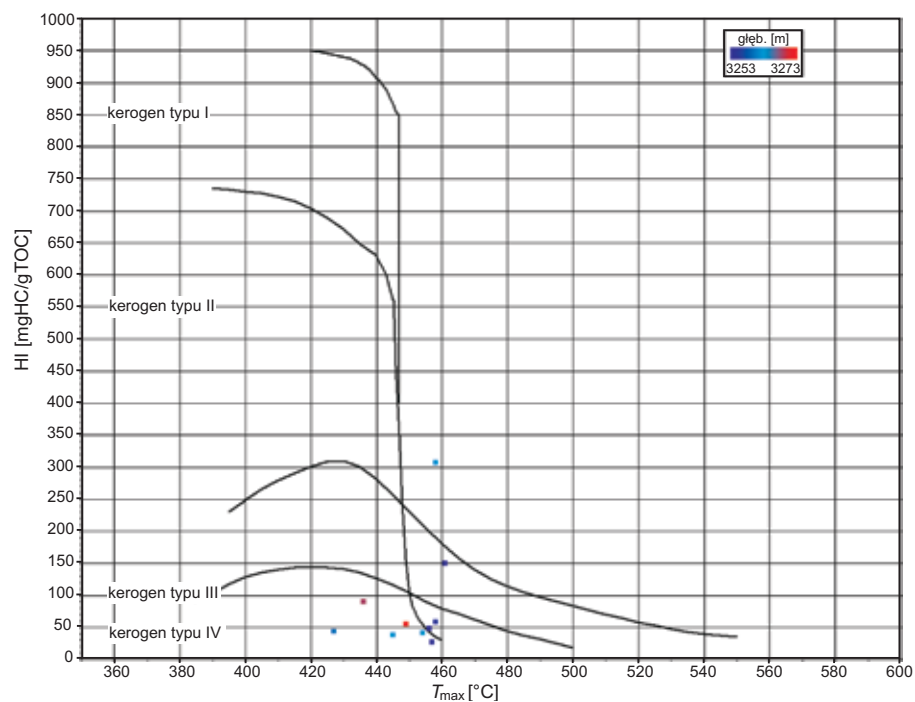
Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)



**Fig. 38. Zmodyfikowany diagram Van Krevelen'a przedstawiający wyniki przebadanych próbek landoweru**  
Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of analyzed Llandoverly samples

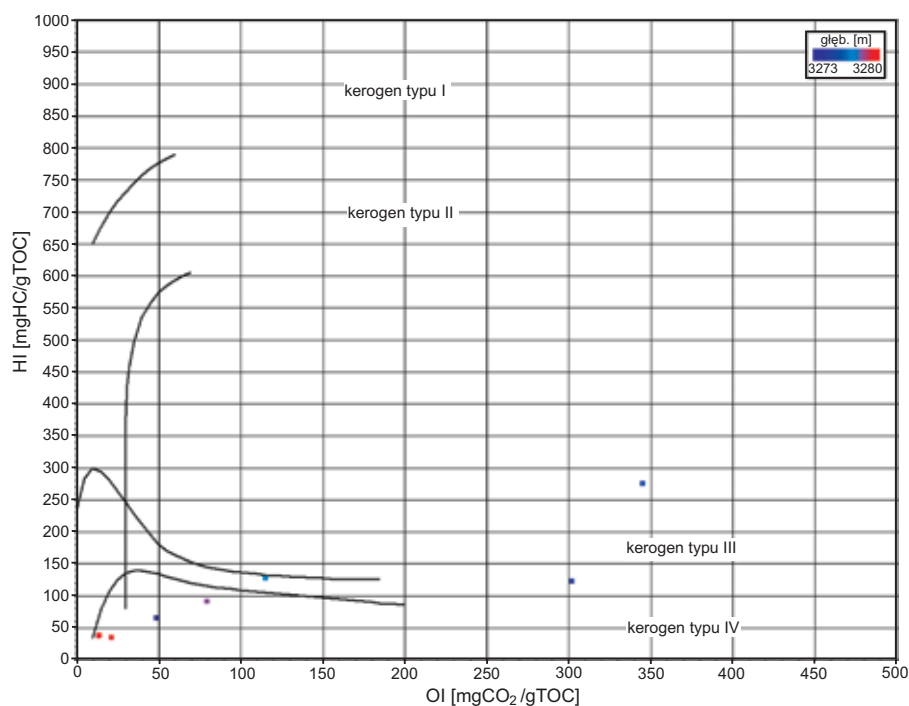
Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985).



**Fig. 39. Diagram zależności HI/T<sub>max</sub> przedstawiający wyniki przebadanych próbek landoweru**  
Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

HI/T<sub>max</sub> diagram showing the results of analyzed Llandoverly samples

Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)

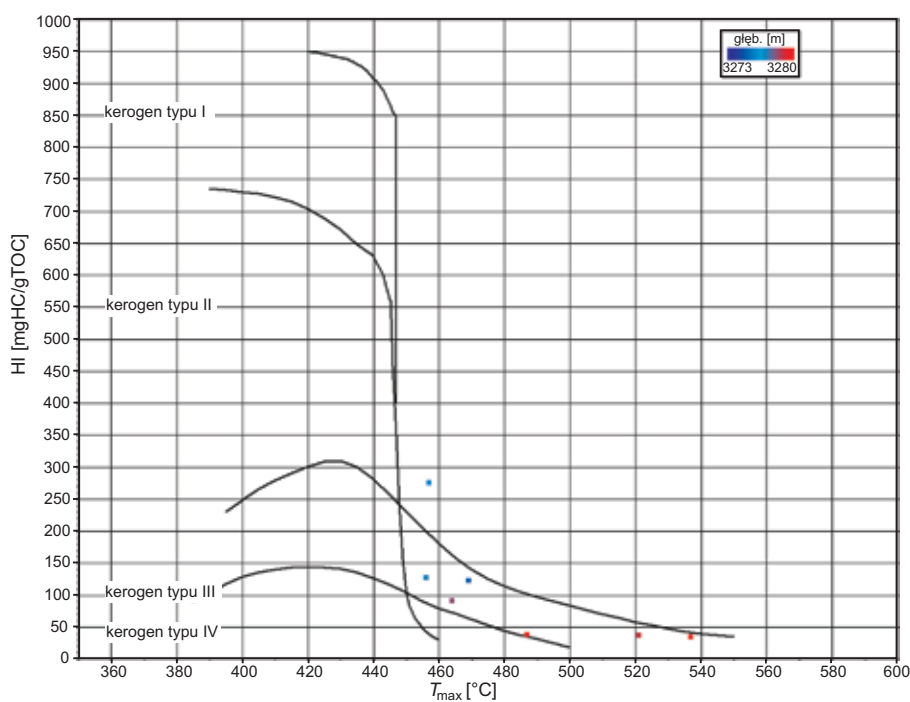


**Fig. 40. Zmodyfikowany diagram Van Krevelen'a przedstawiający wyniki przebadanych próbek aszgilu (hirnantu–katu)**

Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of analyzed Ashgill (Hirnantian–Katian) samples

Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985).

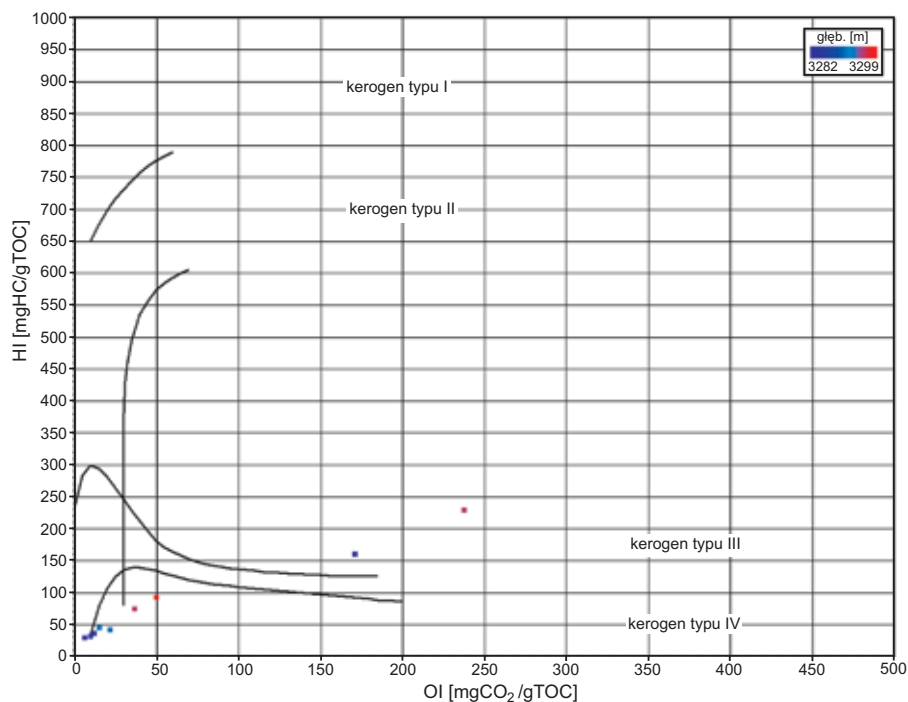


**Fig. 41. Diagram zależności HI/T<sub>max</sub> przedstawiający wyniki przebadanych próbek aszgilu (hirnantu–katu)**

Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

HI/T<sub>max</sub> diagram showing the results of analyzed Ashgill (Hirnantian–Katian) samples

Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)

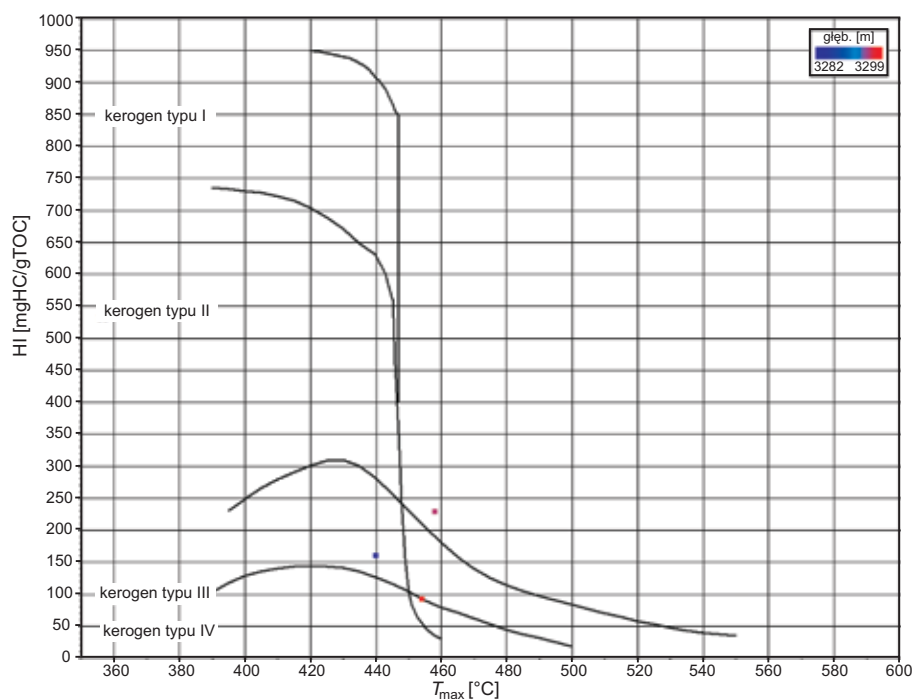


**Fig. 42. Zmodyfikowany diagram Van Krevelena przedstawiający wyniki przebadanych próbek karadoku (katu–sandbu)**

Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of analyzed Caradoc (Katian–Sandbian) samples

Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985)

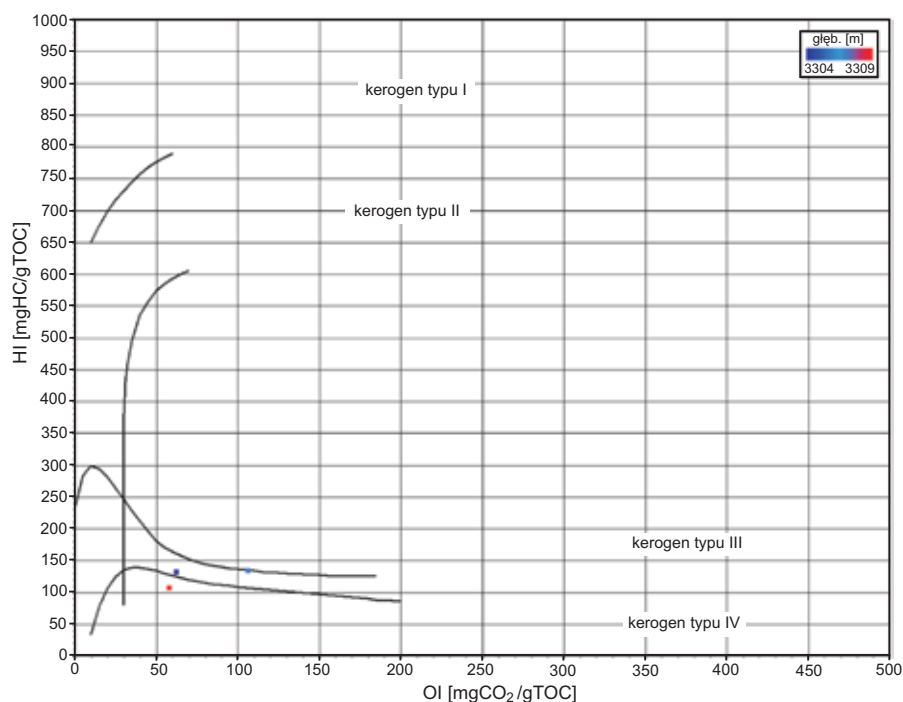


**Fig. 43. Diagram zależności HI/T<sub>max</sub> przedstawiający wyniki przebadanych próbek karadoku (katu–sandbu)**

Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

HI/T<sub>max</sub> diagram showing the results of analyzed Caradoc (Katian–Sandbian) samples

Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)

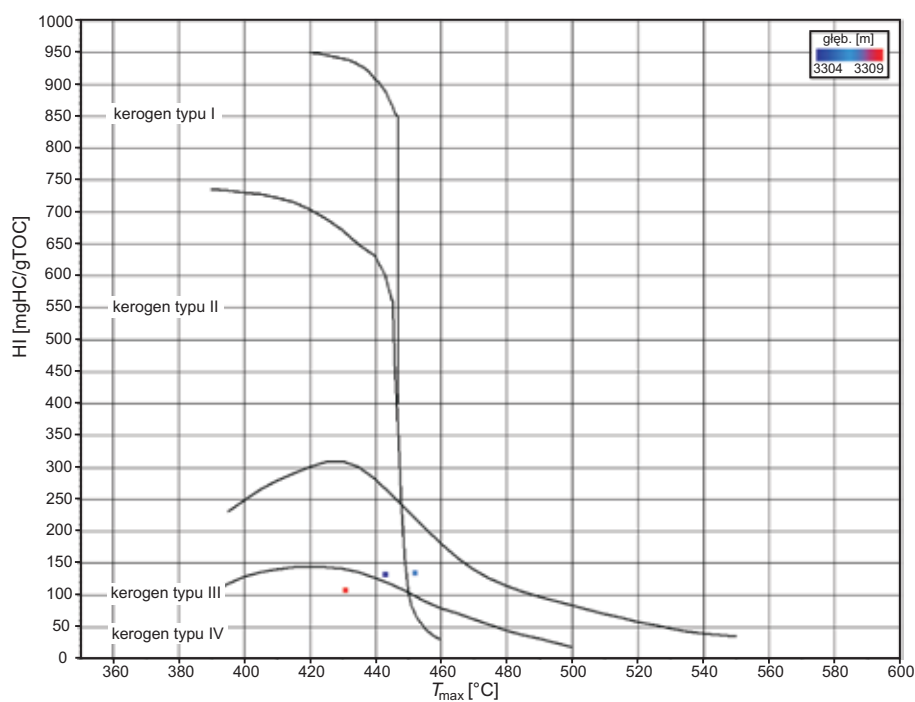


**Fig. 44. Zmodyfikowany diagram Van Krevelena przedstawiający wyniki przebadanych próbek lanwirnu (darriwilu)**

Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of analyzed Llanvirn (Darriwilian) samples

Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985)



**Fig. 45. Diagram zależności HI/T<sub>max</sub> przedstawiający wyniki przebadanych próbek lanwirnu (darriwilu)**

Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

HI/T<sub>max</sub> diagram showing the results of analyzed Llanvirn (Darriwilian) samples

Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)

potencjał względem występowania w nich węglowodorów. Na tę ocenę składają się najwyższe w profilu wartości wskaźnika TOC (0,13–6,2% wag., średnio 2,05% wag.), parametru S1 (0,1–1,5 mg HC/gSkały, średnio 0,6 mg HC/gSkały) oraz parametru S2 (0,3–1,78 mg HC/gSkały, średnio 0,82 mg HC/gSkały). Parametr S2 wskazuje na to, że materia organiczna, mimo wysokiego stopnia przeobrażenia termicznego, nadal posiada znikomy potencjał węglowodorowy. Oznacza to, że pierwotny potencjał węglowodorowy skał karadoku był bardzo wysoki. Średnia temperatura wiarygodnych odczytów  $T_{\max}$  dla skał karadoku wynosi 456°C (faza generowania gazu mokrego). Parametry HI i OI przyjmują niskie wartości, świadczące o wysokim stopniu przeobrażenia termicznego, znacznym wyczerpaniu potencjału generacyjnego i/lub redukcyjnych warunkach depozycyjnych. Wyjątkiem są dwie próbki z głęb. 3284,4 i 3295,4 m, które mogą reprezentować odmienne, utleniające środowisko depozycji. Stosunek RC do PC względem TOC jest na poziomie 93–95%, co potwierdza wysoki stopień przeobrażenia tych skał. Diagramy HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$  wskazują na występowanie w utworach karadoku „pseudo-III” typu kerogenu z domieszką kerogenu typu IV (fig. 42, 43).

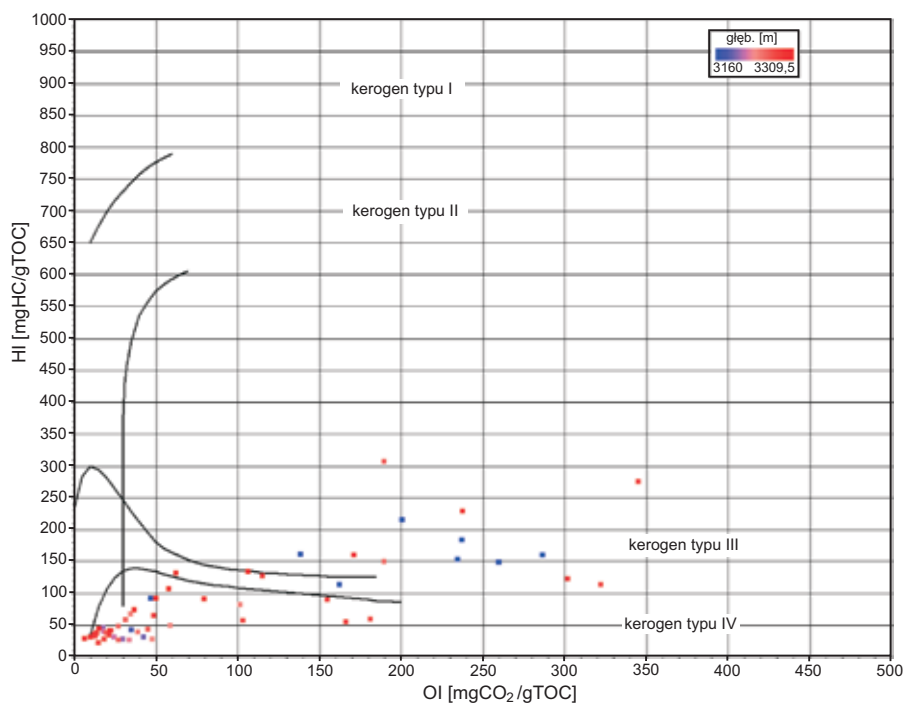
#### ZBIORCZA INTERPRETACJA WYNIKÓW DLA WSZYSTKICH PRÓBEK Z PROFILU ORDOWIKU I SYLURU

Podczas rzutowania wyników wszystkich przebadanych próbek geologicznych z otworu Lębork IG 1 na diagram HI/OI, można zauważyć, że najwięcej wyników znajduje się w lewym dolnym rogu diagramu HI/OI, co świadczy o wysokim stopniu przeobrażenia termicznego badanej materii organicznej i znacznie utrudnia identyfikację pierwotnego typu kerogenu (fig. 46). Wynika to z faktu, że wraz ze wzrostem dojrzałości termicznej, następuje proces uwęglania, prowadzący do redukcji zawartości wodoru i tlenu w stosunku do węgla w składzie chemicznym kerogenu (Peters i in., 2005). W efekcie wyniki badań próbek zawierających wysoko przeobrażony kerogen, mogą być mylnie zinterpretowane (Dembicki, 2009). Otrzymane wyniki znajdują się na diagramie HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$  w miejscu charakterystycznym dla gazotwórczego kerogenu typu III i inertnego kerogenu typu IV (fig. 46, 47). W ordowiku i sylurze nie występowały rośliny lądowe, będące źródłem kerogenu typu III, stąd określenie zinterpretowanego kerogenu jako „pseudo-III” typ. Pod mikroskopem kerogen słabo przeobrażonych utworów ordowiku i syluru składa się głównie z morskich alg, bezpostaciowej materii organicznej (AOM, ang. *amorphous organic matter*), stałych bituminów i zooklastów (np. graptolity, Chitinozoa). Taki kerogen jest interpretowany na podstawie diagramów HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$  jako typ II. Na wysokim stopniu przeobrażenia termicznego ordowicko-sylurska materia organiczna, widziana pod mikroskopem, składa się niemal wyłącznie z zooklastów oraz podrzędnie ze stałych bituminów, które wykazują cechy optyczne kerogenu typu III (tzn. wityritu, Grotek, ten tom). Jäger i in. (2014) zasugerowali także, że odczyty kerogenu typu III na diagramach HI/OI oraz

Próbki węglanowych skał lanwirnu z interwału głęb. 3304,0–3309,5 m odznaczają się niskimi parametrami S1 (0,16–0,28 mg HC/gSkały), niskim potencjałem węglowodorowym, wyrażonym przez parametr S2 (0,33–0,63 mg HC/gSkały) oraz niskimi wskaźnikami TOC (0,24–0,59% wag.). Skały te nie mogą więc zostać uznane za poziomy macierzyste. Skład mineralogiczny utworów lanwirnu sprawia, że (podobnie jak w przypadku utworów aszgilu) relatywnie więcej węgla „uwięzionego” jest w węglanach (MinC: 3,82–9,41% wag.). Wyższe od średnich wartości parametrów HI (107–134 mg HC/gTOC) i OI (58–106 mg CO<sub>2</sub>/gTOC) mogą świadczyć o odmiennych warunkach depozycyjnych osadów lanwirnu w stosunku do osadów karadoku. Dojrzałość termiczna materii organicznej zdeponowanej w lanwirnie wyrażona przez średnią temperaturę  $T_{\max}$  wynosi 447°C (faza generowania ropy) i wydaje się zaniżona, biorąc pod uwagę dojrzałość termiczną materii organicznej występującej w utworach nadległych. Diagramy HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$  wskazują na występowanie w utworach lanwirnu „pseudo-III” typ kerogenu (fig. 44, 45).

HI/ $T_{\max}$  dla wyżej przeobrażonych termicznie skał ordowiku i syluru mogą wynikać z obfitości występujących w nich graptolitów („pseudo-III” typ kerogenu). Lokalizacja wyników na diagramach w miejscu cechującym kerogen typu IV (HI < 50 mg HC/gTOC), wynika przypuszczalnie z silnego przeobrażenia termicznego materii organicznej ( $T_{\max}$  > 450°C), skutkującego wyczerpaniem jej potencjału generacyjnego (S2 < 0,5 mg HC/gSkały). Interpretacja diagramów HI/OI, HI/ $T_{\max}$  oraz S2/TOC (fig. 48) wskazuje więc, że próbki skał z otworu Lębork IG 1 zdominowane są przez „pseudo-III” typ kerogenu z domieszką kerogenu typu IV, których materiałem źródłowym była flora i fauna morska.

W profilu otworu Lębork IG 1 dojrzałość termiczna wzrasta wraz z głębokością. Profil dojrzałości termicznej odzwierciedla fazy generacyjne od tzw. okna ropnego (utwory przydolu, ludlowu i wenloku) do tzw. okna gazowego (utwory wenloku, landoweru, aszgilu, karadoku i lanwirnu). Niestety interpretacja dojrzałości termicznej materii organicznej, wykonana na podstawie wyników  $T_{\max}$ , nie jest zbieżna z wynikami badań mikroskopowych (Grotek, ten tom). Wyniki  $T_{\max}$  w badanym otworze cechują się niską wiarygodnością ze względu na zazwyczaj dwumodalny, a w skrajnych przypadkach nawet trójmodalny, kształt rozkładu piku S2. Wysoko przeobrażone skały macierzyste wykazują często piki S2 o niejednomodalnym rozkładzie i nie pozwalają na poprawną interpretację dojrzałości termicznej (Carvajal-Ortiz, Gentzis, 2015). Wyniki  $T_{\max}$  wydają się zatem zaniżone, a w celu określenia dojrzałości termicznej większą wiarygodność wykazują wyniki badań mikroskopowych (Grotek, ten tom). Jednowymiarowe modelowania historii termicznej przedstawiają pogląd na

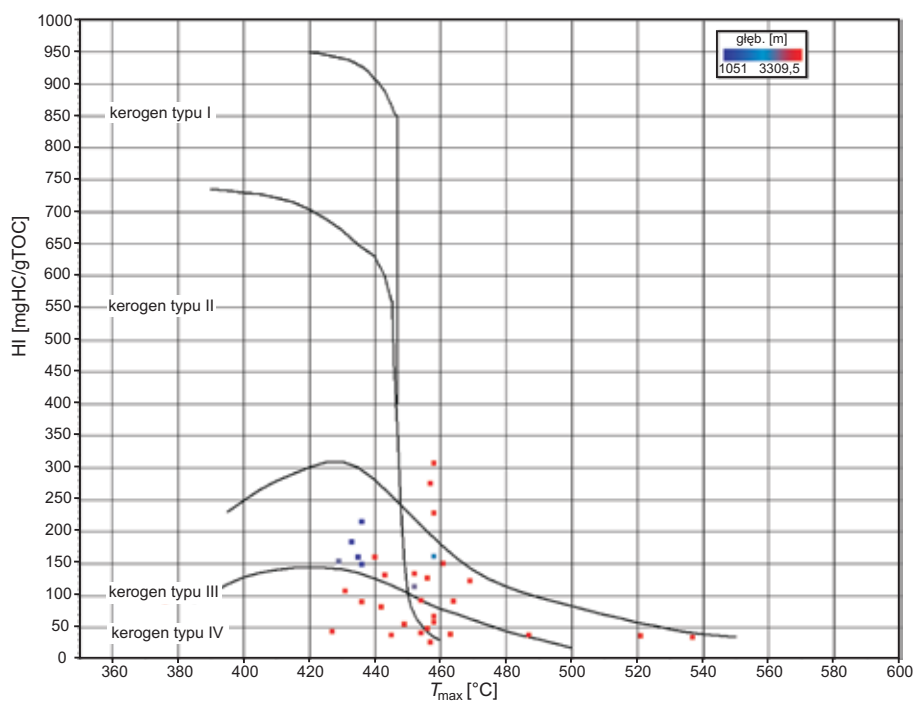


**Fig. 46. Zmodyfikowany diagram Van Krevelena przedstawiający wyniki wszystkich przebadanych próbek**

Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of all analyzed samples

Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985)

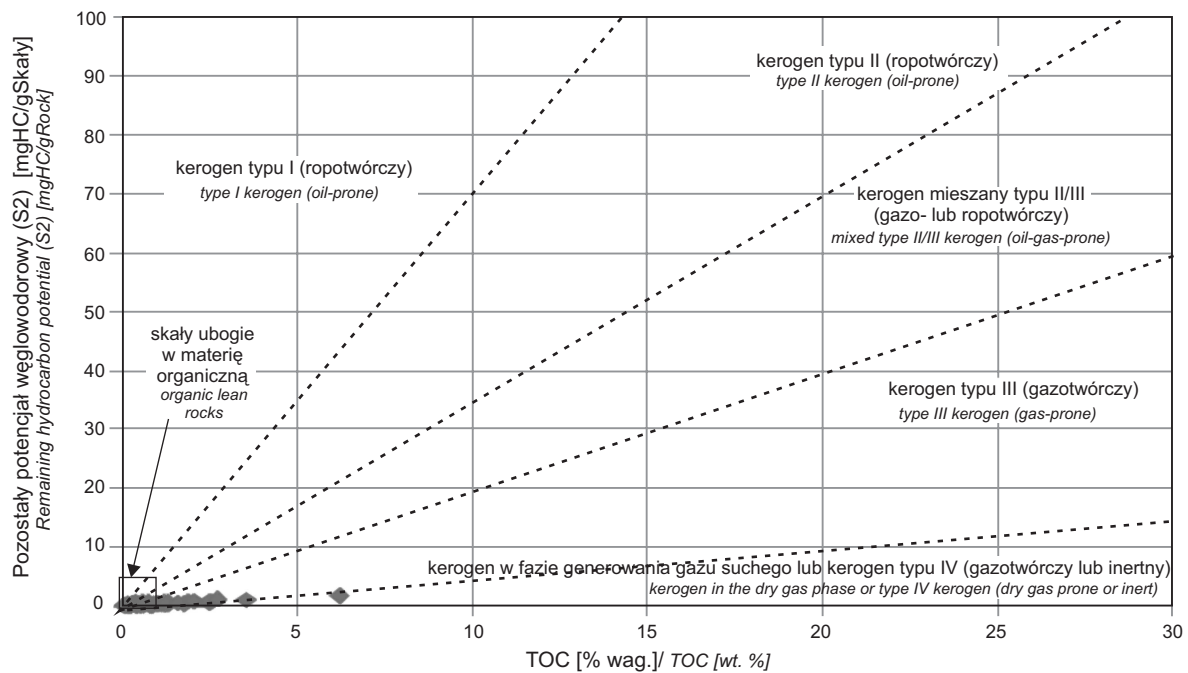


**Fig. 47. Diagram zależności  $HI/T_{max}$  przedstawiający wyniki wszystkich przebadanych próbek**

Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié i in. (1985)

$HI/T_{max}$  diagram showing the results of all analyzed samples

Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)



**Fig. 48. Diagram zależności S2/TOC badanych próbek w skali liniowej**

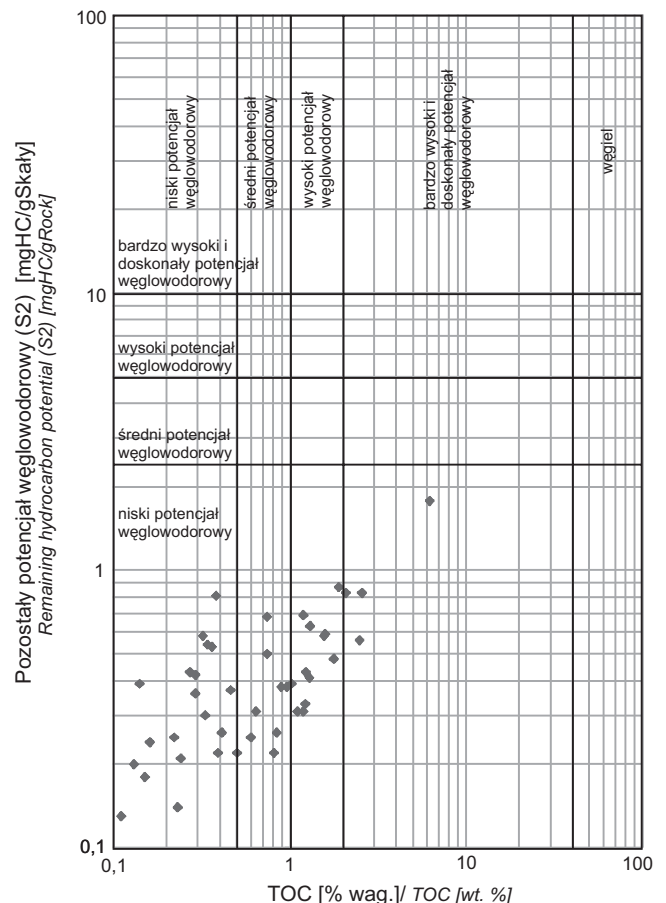
Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Jarvie'go (2010)

S2/TOC diagram of analyzed samples in linear scale

Kerogen classification lines after Jarvie (2010)

temat tego, kiedy zostały uruchomione procesy generowania węglowodorów (Dyrka, ten tom).

W obrębie badanego profilu podjęto próbę wydzielenia poziomów macierzystych dla węglowodorów. Diagram S2/TOC w skali logarytmicznej (fig. 49) pokazuje, że pomimo relatywnie wysokiej całkowitej zawartości materii organicznej, stwierdzonej w części próbek (TOC powyżej 1% wag.), parametr S2 pozostaje na niskim poziomie (<1 mg HC/gSkały), co oznacza, że badane skały nie stanowią dziś efektywnych poziomów macierzystych. Ich potencjał węglowodorowy został zapewne wyczerpany w związku z wysokim stopniem przeobrażenia termicznego. Potwierdzeniem tego przeobrażenia jest wzrost udziału procentowego węgla organicznego rezydualnego (RC) do węgla organicznego pirolizowanego (PC) względem całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC = RC + PC), od ok. 70% w utworach przydolu i ludlowu do 96% w utworach karadoku. Wysoki udział procentowy RC do PC wskazuje na wysoki



**Fig. 49. Diagram zależności S2/TOC badanych próbek w skali logarytmicznej**

Linie klasyfikacyjne wg Dembickiego (2009)

S2/TOC diagram of analyzed samples in logarithmic scale

Classification lines after Dembicki (2009)

stopień przeobrażenia termicznego, zwłaszcza w środkowej i dolnej części badanego profilu, gdzie można wnioskować o niemal całkowitym wyczerpaniu potencjału węglowodorowego. Próbkę o relatywnie podwyższonych wskaźnikach TOC, S1 i S2 w badanym profilu mogą wykazywać perspektywiczność względem występowania węglowodorów w reprezentujących je kompleksach skalnych. Takimi utworami są przede wszystkim skały karadoku, spągowe mułowce i iłowce aszgilu, spągowe i stropowe mułowce i iłowce landoweru oraz mułowce i iłowce wenloku.

Interpretacja wyników pozwoliła na stwierdzenie interesującej zależności – próbki o obniżonych wartościach TOC ( $<0,5\%$  wag.) charakteryzują się zazwyczaj podwyższonymi wskaźnikami OI ( $>100$  mg  $\text{CO}_2/\text{gTOC}$ ) i HI ( $>100$  mg  $\text{HC/gTOC}$ ), natomiast próbki o podwyższonych

wartościach TOC ( $>0,5\%$  wag.) cechują się obniżonymi wartościami OI ( $<100$  mg  $\text{CO}_2/\text{gTOC}$ ) i HI ( $<100$  mg  $\text{HC/gTOC}$ ). Zależność ta wynika prawdopodobnie z odmiennych warunków depozycyjnych. Skały ubogie w materię organiczną były deponowane w warunkach lepiej natlenionych (podwyższony wskaźnik OI), natomiast próbki wzbogacone w materię organiczną w warunkach z niedoborem tlenu lub beztlenowych (obniżony wskaźnik OI). Większość próbek ubogich w materię organiczną ( $<0,5\%$  wag.) wyróżnia się ponadto podwyższonymi wartościami wskaźnika MinC, określającego ilość węgla „związanego” w węglanach, a pośrednio zawartość węglanów w skale. Najwyższe wartości MinC stwierdzono w próbkach skał lanwirnu, aszgilu, wenloku, ludlowu i przydolu.

## PODSUMOWANIE

Badania geochemiczne materii organicznej metodą Rock-Eval objęły 57 próbek z profilu ordowiku i syluru. Wyniki badań wskazują, że w obrębie badanego profilu występują cztery poziomy wzbogacone w rozproszoną materię organiczną (TOC  $>1\%$  wag.). Są to utwory karadoku, dolnego aszgilu, landoweru i wenloku. Skały te zawierają materię organiczną, której źródłem była flora i fauna morska, a która na obecnym stopniu przeobrażenia termicznego wykazuje geochemiczne własności kerogenu typu III i IV. Profil dojrzałości termicznej materii organicznej odzwierciedla fazy generacyjne od tzw. okna ropnego (utwory przydolu, ludlowu i wenloku) do tzw. okna gazowego (utwory wenloku, landoweru, aszgilu, karadoku i lanwirnu), jednak określona na podstawie wskaźników  $T_{\text{max}}$  dojrzałość termiczna utworów wydaje się zaniżona. Wzboga-

czone w materię organiczną skały nie mogą zostać dziś zakwalifikowane do efektywnych (zdolnych do generowania węglowodorów) skał macierzystych, ponieważ ich potencjał węglowodorowy został niemal całkowicie wyczerpany w przeszłości geologicznej. Przy założeniu, że wygenerowane węglowodory miały możliwość zachowania się w wyżej wymienionych poziomach macierzystych, słuszne wydaje się postawienie tezy, że stanowią one dziś poziomy perspektywiczne dla występowania gazu ziemnego i ropy naftowej.

Analizy R-E wykonano w ramach tematu PIG-PIB pt. „Rozpoznanie stref perspektywicznych dla występowania złóż węglowodorów niekonwencjonalnych w Polsce – etap I” finansowanego przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.